(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 2. Juni 2005 (02.06.2005)

 \mathbf{PCT}

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer $WO\ 2005/048711\ A1$

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: A01N 43/56 // (A01N 43/56, 51:00, 47:40)

Odenthal (DE). **KRAUS, Anton** [DE/DE]; Bremersheide 15, 42799 Leichlingen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP2004/012328

(22) Internationales Anmeldedatum:

30. Oktober 2004 (30.10.2004)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

103 53 278.1 14. November 2003 (14.11.2003) DE
10 2004 006 075.4 7. Februar 2004 (07.02.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER CROPSCIENCE AKTIENGE-SELLSCHAFT [DE/DE]; Alfred-Nobel-Str. 50, 40789 Monheim (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FUNKE, Christian [DE/DE]; Rothenberg 75 a, 42799 Leichlingen (DE). FISCHER, Reiner [DE/DE]; Nelly-Sachs-Str. 23, 40789 Monheim am Rhein (DE). FISCHER, Rüdiger [DE/DE]; Zu den Fussfällen 23, 50259 Pulheim (DE). HUNGENBERG, Heike [DE/DE]; Louveciennesstr. 2A, 40764 Langenfeld (DE). ANDERSCH, Wolfram [DE/DE]; Schlodderdicher Weg 77, 51468 Bergisch Gladbach (DE). THIELERT, Wolfgang [DE/DE]; Buschweg 69, 51519

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT; Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COMBINATION OF ACTIVE SUBSTANCES WITH INSECTICIDAL PROPERTIES

(54) Bezeichnung: WIRKSTOFFKOMBINATIONEN MIT INSEKTIZIDEN EIGENSCHAFTEN

(57) Abstract: the invention relates to novel combinations of insecticidal active substances, containing compounds which are effective as insecticides on nicotinergic acetyl choline receptors as agonists and antagonists, and at least one active substance from the group of anthrilic acid amides, which are suitable for protecting plants against pests.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft neue insektizide Wirkstoffkombinationen, enthaltend Verbindungen, die als Insektizide an nicotinergen Acetylcholinrezeptor als Agonisten und Antagonisten wirksam sind einerseits und mindestens einen Wirkstoff aus der Gruppe der Anthranilsäureamide, die zum Schutz von Pflanzen vor Schädlingsbefall geeignet sind.

10

Wirkstoffkombinationen mit insektiziden Eigenschaften

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Wirkstoffkombinationen, die aus bekannten Verbindungen, die als Insektizide an nicotinergen Acetylcholinrezeptor als Agonisten und Antagonisten wirksam sind einerseits und weiteren bekannten insektiziden Wirkstoffen andererseits bestehen und sehr gut zur breiten Bekämpfung von tierischen Schädlingen wie Insekten geeignet sind.

Es ist bereits bekannt, dass bestimmte Agonisten und Antagonisten des nicotinergen Acetylcholinrezeptors insektizide Eigenschaften besitzen. Die Wirksamkeit dieser Stoffe ist gut, lässt aber bei niedrigen Aufwandmengen oder in der Wirkungsbreite in manchen Fällen zu wünschen übrig.

Bei den Agonisten und Antagonisten der nicotinergen Acetylcholinrezeptoren handelt es sich um bekannte Verbindungen, die bekannt sind aus folgenden Publikationen:

Europäische Offenlegungsschriften Nr. 0 464 830, 0 428 941, 0 425 978, 0 386 565, 0 383 091, 0 375 907, 0 364 844, 0 315 826, 0 259 738, 0 254 859, 0 235 725, 0 212 600, 0 192 060, 0 163 855, 0 154 178, 0 136 636, 0 136 686, 0 303 570, 0 302 833, 0 306 696, 0 189 972, 0 455 000, 0 135 956, 0 471 372, 0 302 389, 0 428 941, 0 376 279, 0 493 369, 0 580 553, 0 649 845, 0 685 477, 0 483 055, 0 580 553; Deutsche Offenlegungsschriften Nr. 36 39 877, 37 12 307; Japanische Offenlegungsschriften Nr. 3-220176, 2-207083, 63-307857, 63-287764, 3-246283, 4-9371, 3-279359, 3-255072, 5-178833, 7-173157, 8-291171; US-Patentschriften Nr. 5,034,524; 4,948,798; 4,918,086; 5,039,686; 5,034,404; 5,532,365; PCT-Anmeldungen Nr. WO 91/17 659, 91/4965; Französische Anmeldung Nr. 2 611 114; Brasilianische Anmeldung Nr. 88 03 621.

Auf die in diesen Publikationen beschriebenen generischen Formeln und Definitionen sowie auf die darin beschriebenen einzelnen Verbindungen wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen.

Diese Verbindungen werden zum Teil unter dem Begriff Nitromethylene, Nitroimine und damit verwandte Verbindungen zusammengefasst.

Weiterhin ist schon bekannt, dass zahlreiche Heterocyclen, Organozinn-Verbindungen, Benzoylharnstoffe und Pyrethroide insektizide und akarizide Eigenschaften besitzen (vgl. WO 93/22297, WO 93/10083, DE-A 26 41 343, EP-A 347 488, EP-A 210 487, US 3,364,177 und EP-A 234 045). Allerdings ist die Wirkung dieser Stoffe auch nicht immer befriedigend.

30 .

Es wurde nun gefunden, dass Mischungen aus Verbindungen der nicotinergen Acetylcholinrezeptoragonisten und -antagonisten der Formel (I)

$$R = N \xrightarrow{(A)} (Z) \qquad (I)$$

$$X = E$$

in welcher

5 R für Wasserstoff, gegebenenfalls substituierte Reste Acyl, Alkyl, Aryl, Aralkyl, Heterocyclyl, Heteroaryl oder Heteroarylalkyl steht;

A für eine monofunktionelle Gruppe aus der Reihe Wasserstoff, Acyl, Alkyl, Aryl steht oder für eine bifunktionelle Gruppe steht, die mit dem Rest Z verknüpft ist;

E für einen elektronenziehenden Rest steht;

10 X für die Reste -CH= oder =N- steht, wobei der Rest -CH= anstelle eines H-Atoms mit dem Rest Z' verknüpft sein kann;

Z für eine monofunktionelle Gruppe aus der Reihe Alkyl, -OR, -SR, N(R)₂ steht, wobei die Reste R gleich oder verschieden sind und die oben angegebene Bedeutung haben, oder für eine bifunktionelle Gruppe steht, die mit dem Rest A oder dem Rest X verknüpft ist,

15

20

25

und mindestens einem Wirkstoff aus der Gruppe der Anthranilsäureamide der Formel (II) synergistisch wirksam sind und sich zur Bekämpfung tierischer Schädlinge eignen.

Die Verbindungen der Formel (I) können, auch in Abhängigkeit von der Art der Substituenten, als geometrische und/oder optische Isomere oder Isomerengemische, in unterschiedlicher Zusammensetzung vorliegen, die gegebenenfalls in üblicher Art und Weise getrennt werden können. Sowohl die reinen Isomeren als auch die Isomerengemische, deren Herstellung und Verwendung sowie diese enthaltende Mittel sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Im Folgenden wird der Einfachheit halber jedoch stets von Verbindungen der Formel (I) gesprochen, obwohl sowohl die reinen Verbindungen als gegebenenfalls auch Gemische mit unterschiedlichen Anteilen an isomeren Verbindungen gemeint sind.

Bevorzugt sind Wirkstoffkombinationen enthaltend Verbindungen der Formel (I), in welcher die Reste folgende Bedeutung haben:

30

R steht für Wasserstoff sowie für gegebenenfalls substituierte Reste aus der Reihe Acyl, Alkyl, Aryl, Aralkyl, Heterocyclylalkyl, Heterocryl, Heterocrylalkyl.

Als Acylreste seien genannt Formyl, Alkylcarbonyl, Arylcarbonyl, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, (Alkyl-)-(Aryl-)-phosphoryl, die ihrerseits substituiert sein können, wobei Aryl und Alkyl die unten angegebenen bevorzugten Bedeutungen haben.

Als Alkyl sei genannt C₁-C₁₀-Alkyl, insbesondere C₁-C₄-Alkyl, im einzelnen Methyl, Ethyl, iso-Propyl, sec.- oder t.-Butyl, die ihrerseits substituiert sein können.

Als Aryl sei genannt Phenyl, Naphthyl, insbesondere Phenyl.

Als Aralkyl sei genannt Phenylmethyl, Phenethyl.

Als Heteroaryl sei genannt Heteroaryl mit bis zu 10 Ringatomen und N, O, S, insbesondere N als Heteroatomen. Im einzelnen seien genannt Thienyl, Furyl, Thiazolyl, Imidazolyl, Pyridyl, Benzthiazolyl, Pyridazinyl.

Als Heteroarylalkyl seien genannt Heteroarylmethyl, Heteroarylethyl mit bis zu 6 Ringatomen und N, O, S, insbesondere N als Heteroatomen, insbesondere gegebenenfalls substituiertes Heteroaryl wie unter Heteroaryl definiert.

Als Substituenten seien beispielhaft und vorzugsweise aufgeführt:

Alkyl mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl, n- und iso-Propyl und n-, iso- und tert-Butyl; Alkoxy mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, wie Methoxy, Ethoxy, n- und iso-Propyloxy und n-, iso- und tert-Butyloxy; Alkylthio mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, wie Methylthio, Ethylthio, n- und iso-Propylthio und n-, iso- und tert-Butylthio; Halogenalkyl mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise 1 bis 5, insbesondere 1 bis 3 Halogenatomen, wobei die Halogenatome gleich oder verschieden sind und als Halogenatome vorzugsweise Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere Fluor stehen, wie Trifluormethyl, Hydroxy; Halogen, vorzugsweise Fluor, Chlor, Brom und Iod, insbesondere Fluor, Chlor und Brom, Cyano; Nitro; Amino; Monoalkyl- und Dialkylamino mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen je Alkylgruppe, wie Methylamino, Methylethylamino, n- und iso-Propylamino und Methyl-n-butylamino; Carboxyl; Carbalkoxy mit vorzugsweise 2 bis 4, insbesondere 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, wie Carbomethoxy und Carboethoxy; Sulfo (-SO₃H); Alkylsulfonyl mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, wie Methylsulfonyl und Ethylsulfonyl; Arylsulfonyl mit vorzugsweise 6 oder 10 Arylkohlenstoffatomen, wie Phenylsulfonyl sowie Heteroarylamino und Heteroarylalkylamino wie Chlorpyridylamino und Chlorpyridylmethylamino.

15

10

5 .

20

25

A steht für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Acyl, Alkyl, Aryl, die bevorzugt die bei R angegebenen Bedeutungen haben, A steht ferner für eine bifunktionelle Gruppe. Genannt sei gegebenenfalls substituiertes Alkylen mit 1 bis 4, insbesondere 1 bis 2 C-Atomen, wobei als Substituenten die weiter oben aufgezählten Substituenten genannt seien (und wobei die Alkylengruppen durch Heteroatome aus der Reihe N, O, S unterbrochen sein können).

A und Z können gemeinsam mit den Atomen, an welche sie gebunden sind, einen gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Ring bilden. Der heterocyclische Ring kann weitere 1 oder 2 gleiche oder verschiedene Heteroatome und/oder Heterogruppen enthalten. Als Heteroatome stehen vorzugsweise Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff und als Heterogruppen N-Alkyl, wobei Alkyl der N-Alkyl-Gruppe vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatome enthält. Als Alkyl seien Methyl, Ethyl, n- und iso-Propyl und n-, iso- und tert-Butyl genannt. Der heterocyclische Ring enthält 5 bis 7, vorzugsweise 5 oder 6 Ringglieder.

15

10

5

Als Beispiele für die Verbindungen der Formel (I), in denen A und Z gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind einen Ring bilden, seien die folgenden genannt:

20 in welchen

R, E und X die oben und weiter unten genannten Bedeutungen haben.

- E steht für einen elektronenziehenden Rest, wobei insbesondere NO₂, CN, Halogenalkylcarbonyl wie Halogen-C₁-C₄-alkylcarbonyl, beispielsweise COCF₃, Alkylsulfonyl (z.B. SO₂-CH₃), Halogenalkylsulfonyl (z.B. SO₂CF₃) und ganz besonders NO₂ oder CN genannt seien.
- 25 X steht für -CH= oder -N=.
 - Z steht für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, -OR, -SR, -NRR, wobei R und die Substituenten bevorzugt die oben angegebenen Bedeutungen haben.
 - Z kann außer dem obengenannten Ring gemeinsam mit dem Atom, an welches es gebunden ist und dem Rest = $\begin{bmatrix} 1 \\ C \end{bmatrix}$

an der Stelle von X einen gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Ring bilden. Der heterocyclische Ring kann weitere 1 oder 2 gleiche oder verschiedene Heteroatome und/oder Heterogruppen enthalten. Als Heteroatome stehen vorzugsweise Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff und als Heterogruppen N-Alkyl, wobei die Alkyl oder N-Alkyl-Gruppe vorzugsweise 1 bis 4, vorzugsweise 1 oder 2 Kohlenstoffatome enthält. Als Alkyl seien Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl und n-, i- und t-Butyl genannt. Der heterocyclische Ring enthält 5 bis 7, vorzugsweise 5 oder 6 Ringglieder. Als Beispiele für den heterocyclischen Ring seien Pyrrolidin, Piperazin, Hexamethylenimin, Morpholin und N-Methylpiperazin genannt.

Besonders bevorzugte Wirkstoffkombinationen enthalten einen Agonisten/Antagonisten der nicotinergen Acetylcholinrezeptoren der Formel (I), worin

R für Subst.
$$(CH_2)_n$$
 oder Subst. $(CH_2)_n$ oder $(CH_2)_n$

steht, wobei

für 0, 1 oder 2, bevorzugt für 1 steht,

Subst. für einen der oben aufgeführten Substituenten, besonders für Halogen, insbesondere für Chlor steht und

A, Z, X und E die oben angegebenen Bedeutungen haben.

R steht insbesondere für
$$CI \longrightarrow CH_2$$
 oder CH_2 oder CH_2 oder CH_2

20

5

Im Einzelnen seien folgende Verbindungen der Formel (I) genannt:

$$CI \longrightarrow CH_2 - N \longrightarrow NH$$

$$NO_2$$

$$CI \longrightarrow CH_2 - N \longrightarrow NH_2$$

$$N \longrightarrow NO_2$$

$$CI \longrightarrow CH_2 - N \longrightarrow NH_2$$

$$N \longrightarrow NO_2$$

$$CH_3 \longrightarrow NH_2$$

$$N \longrightarrow NO_2$$

$$N \longrightarrow NO_2$$

$$CI \longrightarrow CH_2 - N \longrightarrow NH$$

$$NO_2 \longrightarrow CH_2 \longrightarrow NH$$

$$NO_2 \longrightarrow CH_3 \longrightarrow NH$$

$$NO_2 \longrightarrow NH$$

Ganz besonders bevorzugt werden Wirkstoffkombinationen enthaltend einen Agonisten/Antagonisten der nicotinergen Acetylcholinrezeptoren der folgenden Formeln:

$$CI \xrightarrow{\qquad \qquad CH_2 - N \xrightarrow{\qquad NH} \qquad \qquad CI \xrightarrow{\qquad \qquad CH_2 - N \xrightarrow{\qquad NHCH_2} \qquad } NHCH_2$$

$$CI \xrightarrow{N} CH_2 - N - C - CH_3$$

$$II$$

$$(Ie)$$

$$CN$$

$$CI \xrightarrow{N} CH_{2} \xrightarrow{N-CH_{3}} N-CH_{3}$$

$$V-NO_{2}$$

$$CI \xrightarrow{N-NO_{2}} CH_{5}$$

$$CI \xrightarrow{N-C} CH_{2} - N - C - NHCH_{3}$$

$$(Ii) CH$$

$$\begin{array}{c|c} O & & H & H \\ & & N & N \\ & & N & NO_2 \end{array}$$

insbesondere der folgenden Formeln

$$CI \longrightarrow CH_2 - N \longrightarrow NH$$

(Ia)

(Ia)

$$CH_{2} - N - CH_{3}$$

$$CI - N - CH_{5}$$

$$CI - N - C - NHCH_{5}$$

$$II - HC$$

$$II - HC$$

$$II - HC$$

$$II - HC$$

$$CI \xrightarrow{N} = CH_2 - N \xrightarrow{CH_3} NHCH_3$$

$$(Id) \qquad CN$$

$$CI \xrightarrow{N} CH_2 - N \xrightarrow{N} N - CH_3$$

$$(If) N - NO_2$$

$$CI \xrightarrow{\qquad \qquad } CH_2 \xrightarrow{\qquad \qquad } S$$

$$(Ik) \qquad N-CN$$

$$CI \longrightarrow S \longrightarrow CH_2 \longrightarrow H \longrightarrow N \longrightarrow CH_3$$
 $(Im) \longrightarrow NO_2$

$$CI \xrightarrow{N} CH_2 - N \xrightarrow{C} CH_3$$

$$II$$

$$N$$

$$CN$$

$$CH_{2} \longrightarrow N-CH_{3}$$

$$CH_{2} \longrightarrow N-NO_{2}$$

$$(Ih)$$

$$CI \xrightarrow{N} CH_2 \xrightarrow{N} S$$

$$(Ik) \qquad N-CN$$

Ganz besonders bevorzugt sind Wirkstoffkombinationen enthaltend die Verbindungen der Formeln (Ia), (Ik).

Weiterhin ganz besonders bevorzugt sind Wirkstoffkombinationen enthalten die Verbindungen der Formeln (Ie), (Ig), (Ih), (Ii), (II), (Im).

Bei den Anthranilsäurediamiden der Formel (II) handelt es sich ebenfalls um bekannte Verbindungen, die aus folgenden Publikationen bekannt sind oder von diesen umfasst werden:

10 WO 01/70671, WO 03/015518, WO 03/015519, WO 03/016284, WO 03/016282, WO 03/016283, WO 03/024222, WO 03/062226.

Auf die in diesen Publikationen beschriebenen generischen Formeln und Definitionen sowie auf die darin beschriebenen einzelnen Verbindungen wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen.

15

Die Anthranilsäurediamide lassen sich unter der Formel (II) zusammenfassen:

in welcher

A¹ und A² unabhängig voneinander für Sauerstoff oder Schwefel stehen,

20 X¹ für N oder CR¹⁰ steht,

R¹ für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl steht, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus R⁶, Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₂-C₄-Alkoxycar-

- bonyl, C₁-C₄-Alkylamino, C₂-C₈-Dialkylamino, C₃-C₆-Cycloalkylamino, (C₁-C₄-Alkyl)C₃-C₆-cycloalkylamino oder R¹¹,
- R² für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylamino, C₂-C₈-Dialkylamino, C₃-C₆-Cycloalkylamino, C₂-C₆-Alkoxycarbonyl oder C₂-C₆-Alkylcarbonyl steht,
- für Wasserstoff, R¹¹ oder für jeweils gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₃-C₆-Cycloalkyl steht, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus R⁶, Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₂-C₆-Alkoxycarbonyl, C₂-C₆-Alkylcarbonyl, C₃-C₆-Trialkylsilyl, R¹¹, Phenyl, Phenoxy oder einem 5- oder 6-gliedrigen heteroaromatischen Ring, wobei jeder Phenyl-, Phenoxy- und 5- oder 6-gliedrige heteroaromatische Ring gegebenenfalls substituiert sein kann und wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus ein bis drei Resten W oder einem oder mehreren Resten R¹², oder
- 15 R² und R³ miteinander verbunden sein können und den Ring M bilden,
- \mathbb{R}^4 für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Haloalkyl, C2-C6-Haloalkenyl, C2-C6-Haloalkinyl, C3-C6-Halocycloalkyl, Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Haloalkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Alkylsulfinyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, C1-C4-Haloalkylthio, C1-C4-Haloalkylsulfinyl, C1-C4-Haloalkylsulfonyl, C1-C4-Alkylamino, C2-C8-Dialkylamino, C3-C6-Cycloalkylamino, C3-C6-Trialkylsilyl steht oder für 20 jeweils gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiertes Phenyl, Benzyl oder Phenoxy steht, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus C1-C4-Alkyl, C2-C4-Alkenyl, C2-C4-Alkinyl, C3-C6-Cyclalkyl, C1-C4-Haloalkyl, C2-C4-Haloalkenyl, C2-C4-Haloalkinyl, C3-C6-Halocycloalkyl, Halogen, Cyano, Nitro, C1-C4-Alkoxy, C1-C4-Haloalkoxy, 25 C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkylamino, C₂-C₈-Dialkylamino, C3-C6-Cycloalkylamino, C3-C6-(Alkyl)cycloalkylamino, C2-C4-Alkylcarbonyl, C2-C₆-Alkoxycarbonyl, C₂-C₆-Alkylaminocarbonyl, C₃-C₈-Dialkylaminocarbonyl oder C₃-C₆-Trialkylsilyl.
- R⁵ und R⁸ jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl, R¹², G, J, -OJ, -OG, -S(O)_p-J, -S(O)_p-G, -S(O)_p-phenyl stehen, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus ein bis drei Resten W oder aus R¹², C₁-C₁₀-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkythio, wobei jeder Substituent durch einen oder mehrere Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt aus G, J, R⁶, Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Haloalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alloalkylthio, C₁-C₄-Haloalkylsulfonyl, C₁-C₄-Al-

kylamino, C₂-C₈-Dialkylamino, C₃-C₆-Trialkylsilyl, Phenyl oder Phenoxy substituiert sein kann, wobei jeder Phenyl- oder Phenoxyring gegebenenfalls substituiert sein kann und wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus ein bis drei Resten W oder einem oder mehreren Resten R¹²,

- jeweils unabhängig voneinander für einen 5- oder 6-gliedrigen nicht-aromatischen carbocyclischen oder heterocyclischen Ring steht, der gegebenenfalls ein oder zwei Ringglieder aus der Gruppe C(=O), SO oder S(=O)₂ enthalten und gegebenenfalls durch ein bis vier Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt aus C₁-C₂-Alkyl, Halogen, Cyano, Nitro oder C₁-C₂-Alkoxy substituiert sein kann, oder unabhängig voneinander für C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₃-C₇-Cycloalkyl, (Cyano)C₃-C₇-cycloalkyl, (C₁-C₄-Alkyl)C₃-C₆-cycloalkyl, (C₃-C₆-Cycloalkyl)C₁-C₄-alkyl steht, wobei jedes Cycloalkyl, (Alkyl)cycloalkyl und (Cycloalkyl)-alkyl gegebenenfalls durch ein oder mehrere Halogenatome substituiert sein kann,
 - J jeweils unabhängig voneinander für einen gegebenenfalls substituierten 5- oder 6-gliedrigen heteroaromatischen Ring steht, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus ein bis drei Resten W oder einem oder mehreren Resten R¹².
 - unabhängig voneinander für -C(=E¹)R¹9, -LC(=E¹)R¹9, -C(=E¹)LR¹9, -LC(=E¹)LR¹9, -C(=E¹)LR¹9, -C(=E¹)LR¹9, -OP(=Q)(OR¹9)₂, -SO₂LR¹8 oder -LSO₂LR¹9 steht, wobei jedes E¹ unabhängig voneinander für O, S, N-R¹5, N-OR¹5, N-N(R¹5)₂, N-S=O, N-CN oder N-NO₂ steht,
- für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Haloalkoxy,

 C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Haloalkylthio, C₁-C₄-Haloalkylsulfonyl steht,
 - $R^9 \qquad \text{für C_1-C_4-Halogenalkyl, C_1-C_4-Halogenalkoxy, C_1-C_4-Halogenalkylsulfinyl oder Halogen steht,} \\$
 - R¹⁰ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl, Halogen, Cyano oder C₁-C₄-Haloalkoxy steht,
- jeweils unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls ein- bis dreifach substituiertes C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfenyl, C₁-C₆-Haloalkythio, C₁-C₆-Haloalkylsulfenyl, Phenylthio oder Phenylsulfenyl steht, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus der Liste W, -S(O)_nN(R¹⁶)₂, -C(=O)R¹³, -L(C=O)R¹⁴, -S(C=O)LR¹⁴, -C(=O)LR¹³, -S(O)_nNR¹³C(=O)R¹³, -S(O)_nNR¹³C(=O)LR¹⁴ oder -S(O)_nNR¹³S(O)₂LR¹⁴,
 - L jeweils unabhängig voneinander für O, NR¹⁸ oder S steht,
- jeweils unabhängig voneinander für -B(OR¹⁷)₂, Amino, SH, Thiocyanato, C₃-C₈-Trialkylsilyloxy, C₁-C₄-Alkyldisulfide, -SF₅, -C(=E¹)R¹⁹, -LC(=E¹)R¹⁹, -C(=E¹)LR¹⁹, -LC(=E¹)LR¹⁹, -OP(=Q)(OR¹⁹)₂, -SO₂LR¹⁹ oder -LSO₂LR¹⁹ steht,
 - Q für O oder S steht,
- jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl steht, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus R⁶,

 R^{14}

5

10

15

25

30

35

 R^{19}

Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkylamino, C₂-C₈-Dialkylamino, C₃-C₆-Cycloalkylamino oder (C₁-C₄-Alkyl)C₃-C₆-cycloalkylamino,

jeweils unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₂-C₂₀-Alkinyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl steht, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus R⁶, Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkylamino, C₂-C₈-Dialkylamino, C₃-C₆-Cycloalkylamino oder (C₁-C₄-Alkyl)C₃-C₆-cycloalkylamino oder für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus ein bis drei Resten W oder einem oder mehreren Resten R¹²,

jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiertes C₁-C₆-Haloalkyl oder C₁-C₆-Alkyl steht, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus Cyano, Nitro, Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Haloalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylamino, C₂-C₈-Dialkylamino, C₂-C₆-Alkoxycarbonyl, C₂-C₆-Alkylcarbonyl, C₃-C₆-Trialkylsilyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus ein bis drei Resten W oder einem oder mehreren Resten R¹²; oder N(R¹⁵)₂ für einen Cyclus steht, der den Ring M bildet,

20 R¹⁶ für C₁-C₁₂-Alkyl oder C₁-C₁₂-Haloalkyl steht, oder N(R¹⁶)₂ für einen Cyclus steht, der den Ring M bildet,

R¹⁷ jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht, oder B(OR¹⁷)₂ für einen Ring steht, worin die beiden Sauerstoffatome über eine Kette mit zwei bis drei Kohlenstoffatomen verbunden sind, die gegebenenfalls durch einen oder zwei Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt aus Methyl oder C₂-C₆-Alkoxycarbonyl substituiert sind,

R¹⁸ jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Haloalkyl steht, oder N(R¹³)(R¹⁸) für einen Cyclus steht, der den Ring M bildet,

jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiertes C₁-C₆-Alkyl steht, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus Cyano, Nitro, Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Haloalkoxy, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Haloalkylthio, C₁-C₄-Haloalkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkylamino, C₂-C₈-Dialkylamino, CO₂H, C₂-C₆-Alkoxycarbonyl, C₂-C₆-Alkylcarbonyl, C₃-C₆-Trialkylsilyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus ein bis drei Resten W, C₁-C₆-Haloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder jeweils gegebenenfalls ein- bis dreifach durch W substituiertes Phenyl oder Pyridyl,

- jeweils für einen gegebenenfalls ein- bis vierfach substituierten Ring steht, der zusätzlich zu dem Stickstoffatom, mit dem das Substituentenpaar R¹³ und R¹⁸, (R¹⁵)₂ oder (R¹⁶)₂ verbunden ist, zwei bis sechs Kohlenstoffatome und gegebenenfalls zusätzlich ein weiteres Atom Stickstoff, Schwefel oder Sauerstoff enthält und wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus C₁-C₂-Alkyl, Halogen, Cyano, Nitro oder C₁-C₂-Alkoxy,
- W jeweils unabhängig voneinander für C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkinyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Haloalkyl, C₂-C₄-Haloalkenyl, C₂-C₄-Haloalkinyl, C₃-C₆-Halocycloalkyl, Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Haloalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkylamino, C₂-C₈-Dialkylamino, C₃-C₆-Cycloalkylamino, (C₁-C₄-Alkyl)C₃-C₆-cycloalkylamino, C₂-C₄-Alkylcarbonyl, C₂-C₆-Alkoxycarbonyl, CO₂H, C₂-C₆-Alkylaminocarbonyl, C₃-C₈-Dialkylaminocarbonyl oder C₃-C₆-Trialkylsilyl steht,
- n jeweils unabhängig voneinander für 0 oder 1 steht,
- p jeweils unabhängig voneinander für 0, 1 oder 2 steht.
- Für den Fall, dass (a) R⁵ für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Haloalkyl, C₂-C₆-Haloalkenyl, C₂-C₆-Haloalkinyl, C₁-C₄-Haloalkoxy, C₁-C₄-Haloalkylthio oder Halogen steht und (b) R⁸ für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Haloalkyl, C₂-C₆-Haloalkenyl, C₂-C₆-Haloalkinyl, C₁-C₄-Haloalkoxy, C₁-C₄-Haloalkylthio, Halogen, C₂-C₄-Alkylcarbonyl, C₂-C₆-Alkoxycarbonyl, C₂-C₆-Alkylaminocarbonyl oder C₃-C₈ Dialkylaminocarbonyl steht, dann ist (c) mindestens ein Substituent ausgewählt aus R⁶, R¹¹ und R¹² vorhanden und (d), wenn R¹² nicht vorhanden ist, mindestens ein R⁶ oder R¹¹ unterschiedlich zu C₂-C₆-Alkylcarbonyl, C₂-C₆ Alkoxycarbonyl, C₂-C₆-Alkylaminocarbonyl und C₃-C₈-Dialkylaminocarbonyl.

Die Verbindungen gemäß der allgemeinen Formel (II) umfassen N-Oxide und Salze.

25

30

5

10

Die Verbindungen der Formel (II) können, auch in Abhängigkeit von der Art der Substituenten, als geometrische und/oder optische Isomere oder Isomerengemische, in unterschiedlicher Zusammensetzung vorliegen, die gegebenenfalls in üblicher Art und Weise getrennt werden können. Sowohl die reinen Isomeren als auch die Isomerengemische, deren Herstellung und Verwendung sowie diese enthaltende Mittel sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Im Folgenden wird der Einfachheit halber jedoch stets von Verbindungen der Formel (II) gesprochen, obwohl sowohl die reinen Verbindungen als gegebenenfalls auch Gemische mit unterschiedlichen Anteilen an isomeren Verbindungen gemeint sind.

35 Bevorzugt sind Wirkstoffkombinationen enthaltend Verbindungen der Formel (II-1)

in welcher

R² für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl steht,

R³ für C₁-C₆-Alkyl steht, das gegebenenfalls mit einem R⁶ substituiert ist,

5 R⁴ für C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy oder Halogen steht.

R⁵ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy oder Halogen steht,

für -C(=E²)R¹⁹, -LC(=E²)R¹⁹, -C(=E²)LR¹⁹ oder -LC(=E²)LR¹⁹ steht, wobei jedes E² unabhängig voneinander für O, S, N-R¹⁵, N-OR¹⁵, N-N(R¹⁵)₂, und jedes L unabhängig voneinander für O oder NR¹⁸ steht.

10 R⁷ für C₁-C₄-Haloalkyl oder Halogen steht,

R⁹ für C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, S(O)_pC₁-C₂-Halogenalkyl oder Halogen steht,

R¹⁵ jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes C₁-C₆-Haloalkyl oder C₁-C₆-Alkyl steht, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Haloalkoxy, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Haloalkylsulfinyl oder C₁-C₄-Haloalkylsulfinyl,

R¹⁸ jeweils für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht,

R¹⁹ jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl steht,

p unabhängig voneinander für 0, 1, 2 steht.

20

25

15

In den als bevorzugt genannten Restedefinitionen steht Halogen für Fluor, Chlor, Brom und Iod, insbesondere für Fluor, Chlor und Brom.

Besonders bevorzugt sind Wirkstoffkombinationen enthalten Verbindungen der Formel (II-1), in welcher

R² für Wasserstoff oder Methyl steht,

R³ für C₁-C₄-Alkyl (insbesondere Methyl, Ethyl, n-, iso-Propyl, n-, iso-, sec-, tert-Butyl) steht,

R⁴ für Methyl, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Fluor, Chlor, Brom oder Iod steht,

R⁵ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy steht,

30 R⁷ für Chlor oder Brom steht,

R⁹ für Trifluormethyl, Chlor, Brom, Difluormethoxy oder Trifluorethoxy steht.

Ganz besonders bevorzugt sind Wirkstoffkombinationen enthaltend folgende Verbindungen der Formel (II-1):

Beispiel-Nr.	R ²	\mathbb{R}^3	R ⁴	·R ⁵	\mathbb{R}^7	R ⁹	Fp. (°C)
П-1-1	H	Me	Me	C1	Cl	CF ₃	185-186
П-1-2	\mathbf{H}	Me	Me	C1	Cl	OCH ₂ CF ₃	207-208
П-1-3	H	Me	Me	Cl	Cl	Cl	225-226
П-1-4	\mathbf{H}	Me	Me	C1	C1	Br	162-164
II-1-5	\mathbf{H}	Me	Cl	C1	C1	CF_3	155-157
П-1-6	H	Me	C1	C1	C1	OCH ₂ CF ₃	192-195
П-1-7	H	Me	Cl	C1	C1	Cl	205-206
П-1-8	H	Me	Cl	C1	Cl	Br	245-246
П-1-9	H	i-Pr	Me	Cl	C1	CF ₃	195-196
П-1-10	H	i-Pr	Me	Cl ·	C1	OCH ₂ CF ₃	217-218
II-1-11	H	i-Pr	Me	Cl	CI	Cl	173-175
П-1-12	H	i-Pr	Me	Cl	C1	Br	159-161
П-1-13	H	i-Pr	C1	Cl	C1	. CF ₃	200-201
П-1-14	H	i-Pr	Cl	Cl	Cl	OCH ₂ CF ₃	232-235
II-1-15	H	i-Pr	Cl	C1	C1	C1 .	197-199
II-1-16	H	i-Pr	C1	C1	C1	Br	188-190
П-1-17	H	Et	Me	C1	Cl	CF ₃	163-164
П-1-18	H	Et	Me	C1	Cl	OCH ₂ CF ₃	205-207
П-1-19	H	Et	Me	C1	Cl	Cl	199-200
II-1-20	H	Et	Me	Cl	C1	Br	194-195
II-1-21	H	Et	C1	Cl	Cl	CF_3	201-202
П-1-22	H	Et	Cl	C1	C1	Cl	206-208
П-1-23	_ H	Et	Cl	Cl	C1	Br	214-215
П-1-24	\mathbf{H}	t-Bu	Me	Cl	C1	CF ₃	223-225
II-1-25	H	t-Bu	Me	Cl	C1	Cl	163-165
II-1-26	H	t-Bu	Me	Cl	C1	Br	159-161
II-1-27	H	t-Bu	C1	C1	Cl	CF ₃	170-172
II-1-28	H	t-Bu	Cl	Cl	Cl	Cl	172-173
II-1 - 29	H	t-Bu	Cl	Cl	Cl .	Br	179-180

Beispiel-Nr.	R²	\mathbb{R}^3	R ⁴	R ⁵	R ⁷	R ⁹	Fp. (°C)
П-1-30	H	Me	Me	Br	Cl	CF ₃	222-223
П-1-31	H	Et	Me	Br	Cl	CF_3	192-193
П-1-32	\mathbf{H}	i-Pr	Me	Вт	Cl	CF ₃	197-198
П-1-33	H	t-Bu	Me	Br	C1	CF ₃	247-248
П-1-34	H	Me	Me	Br	C1	C1	140-141
П-1-35	H	Et	Me	Br	C1	C1	192-194
П-1-36	H	i-Pr	Me	Br	Cl	C1	152-153
II-1-37	H	t-Bu	Me	Br	C1	Cl .	224-225
П-1-38	H	Me	Me	Br	C1	Br	147-149
П-1-39	H	Et	Me	Br	C1	Br	194-196
II-1 -4 0	\mathbf{H}	í-Pr	Me	Br	C1	Br	185-187
П-1-41	H	t-Bu	Me	Br	C1	Br	215-221
II-1-42	H	Me	Me	I	C1	CF ₃	199-200
, II-1-43	\mathbf{H}	Et	Me	I	C1	\mathbb{CF}_3	199-200
II-1-44	H	i-Pr	Me	I	Cl	CF ₃	188-189
II-1-45	H	t-Bu	Me	I	C1	CF ₃	242-243
II-1-46	H	Me	Me	I	C1	Cl	233-234
II-1-47	H	Et	Me	I	C 1	Cl	196-197
П-1-48	H	i-Pr	Me	I	C1	Cl	189-190
II-1-49	H	t-Bu	Me	I	Cl	Cl	228-229
II-1-50	\mathbf{H}	Me	Me	1	Cl	Br	229-230
II-1- 51	H	· iPr	Me	Ι	Cl	Br	191-192
II-1-52	H	Me	Br	Br	CI	CF ₃	162-163
II-1-53	$\mathbf{H}^{'}$	Et	Br	Br	C1	CF_3	188-189
II-1-54	H	i-Pr	Br	Br	C1	CF_3	192-193
II-1-55	H	t-Bu	Br	Br	Cl	CF_3	246-247
II-1-56	H	Me	Br	Br	Cl	C1	188-190
II-1-57	H	Et	Br	Br	C1	Cl	192-194
II-1-58	H	i-Pr	Br	Br	Cl	CI	197-199
П-1-59	H	t-Bu	Br	Br	Cl	C1	210-212
П-1-60	H	Me	Br	Br	Cl	Br	166-168
П-1-61	H	Et	Br	Br	C1	Br	196-197
II-1-62	H	i-Pr	Br	Bŕ	Cl	Br	162-163
II-1-63	H	t-Bu	Br	Br	C1	Br	194-196
II-1-64	H	t-Bu	Cl ·	Br	C1	CF_3	143-145
II-1-65	Me	Me	Br	Br	Cl	Cl	153-155
II-1 -6 6	Me	Me	Me	Br	Cl	CF ₃	207-208
II-1-67	Me	Me	Cl	C1	Cl	Cl	231-232
II-1-68	Me	Me	Br	Br	C1	Br	189-190
П-1-69	Me	Me	Cl	C1	Cl	Br	216-218

Beispiel-Nr.	R ²	\mathbb{R}^3	R ⁴	\mathbb{R}^5	\mathbf{R}^7	R ⁹	Fp. (°C)
П-1-70	Me	Me	C1	Cl	C1	CF ₃	225-227
II-1-71	Me	Me	Br	\mathbf{Br}	C1	CF_3	228-229
П-1-72	H	i-Pr	Me	H	Cl	CF ₃	237-239

Insbesondere bevorzugt sind Wirkstoffkombinationen enthaltend eine Verbindung der folgenden Formeln

5,

Hervorgehoben sind folgende im Einzelnen genannten Wirkstoffkombinationen (2-er-Mischungen) enthaltend eine Verbindung der Formel (I) und eine Verbindung der Formel (II-1):

Nr. Wirkstoffkombination enthaltend Nr. Wirkstoffkombination enthaltend 1a) (Ia) und (II-1-1) 27e) (Ii) und (II-1-38) 1b) (Ie) und (II-1-1) 27f) (Ik) und (II-1-38) 1c) (Ig) und (II-1-1) 27g) (II) und (II-1-38) (Ih) und (II-1-1) 1d) 27h) (Im) und (II-1-38) 1e) (Ii) und (II-1-1) 28a) (Ia) und (II-1-39) 1f) (Ik) und (II-1-1) 28b) (Ie) und (II-1-39)

5

Nr.	Wirkstoffkombination enthaltend	Nr.	Wirkstoffkombination enthaltend
1g)	(II) und (II-1-1)	28c)	(Ig) und (II-1-39)
1h)	(Im) und (II-1-1)	28d)	(Ih) und (II-1-39)
2a)	(Ia) und (II-1-2)	28e)	(Ii) und (II-1-39)
2b)	(Ie) und (II-1-2)	28f)	(Ik) und (II-1-39)
2c)	(Ig) und (II-1-2)	28g)	(II) und (II-1-39)
2d)	(Ih) und (II-1-2)	28h)	(Im) und (II-1-39)
2e)	(Ii) und (II-1-2)	29a)	(Ia) und (II-1-40)
2f)	(Ik) und (II-1-2)	29b)	(Ie) und (II-1-40)
2g)	(II) und (II-1-2) .	29c)	(Ig) und (II-1-40)
2h)	(Im) und (II-1-2)	29d)	(Ih) und (II-1-40)
3a)	(Ia) und (II-1-3)	29e)	(Ii) und (II-1-40)
3b)	(Ie) und (II-1-3)	29f)	(Ik) und (II-1-40)
3c)	. (Ig) und (II-1-3)	29g)	(II) und (II-1-40)
3d)	(Ih) und (II-1-3)	29h)	(Im) und (II-1-40)
3e)	. (Ii) und (II-1-3)	30a)	(Ia) und (II-1-42)
3 f)	(Ik) und (II-1-3)	30ъ)	(Ie) und (II-1-42)
3g)	(II) und (II-1-3)	30c)	(Ig) und (II-1-42)
3h)	(Im) und (II-1-3)	30d)	(Ih) und (II-1-42)
4a)	(Ia) und (II-1-4)	30e)	(Ii) und (II-1-42)
4b)	(Ie) und (II-1-4)	30f)	(Ik) und (II-1-42)
4c)	(Ig) und (II-1-4)	30g)	(II) und (II-1-42)
4d)	(Ih) und (II-1-4)	30h)	(Im) und (II-1-42)
4e)	(Ii) und (II-1-4)	31a)	(Ia) und (II-1-43)
4f)	(Ik) und (II-1-4)	31b)	(Ie) und (II-1-43)
4g)	(II) und (II-1-4)	· 31ċ)	(Ig) und (II-1-43)
4h)	(Im) und (II-1-4)	31d)	. (Ih) und (II-1-43)
5a)	(Ia) und (II-1-5)	31e)	(Ii) und (II-1-43)
5Ъ)	(Ie) und (II-1-5)	31f)	(Ik) und (II-1-43)
5c)	(Ig) und (II-1-5)	31g)	(II) und (II-1-43)
5d)	(Ih) und (II-1-5)	31h)	(Im) und (II-1-43)
5e)	(Ii) und (II-1-5)	32a)	(Ia) und (II-1-44)
5 f)	(Ik) und (II-1-5)	32b)	(Ie) und (II-1-44)
5g)	(II) und (II-1-5)	32c)	(Ig) und (II-1-44)
5h)	(Im) und (II-1-5)	32d)	(Ih) und (II-1-44)
6a)	(Ia) und (II-1-6)	32e)	(Ii) und (II-1-44)
6b)	(Ie) und (II-1-6)	32f)	(Ik) und (II-1-44)
6c)	(Ig) und (II-1-6)	32g)	(II) und (II-1-44)
6d)	(Ih) und (II-1-6)	32h)	(Im) und (II-1-44)

Nr.	Wirkstoffkombination enthaltend	Nr.	Wirkstoffkombination enthaltend
6e)	(Ii) und (II-1-6)	33a)	(Ia) und (II-1-50)
6f)	(Ik) und (II-1-6)	33Ъ)	(Ie) und (II-1-50)
6g)	(II) und (II-1-6)	33c)	(Ig) und (II-1-50)
6h)	(Im) und (II-1-6)	33d)	(Ih) und (II-1-50)
7a)	(Ia) und (II-1-7)	33e)	(Ii) und (II-1-50)
. 7b)	(Ie) und (II-1-7)	33f)	(Ik) und (II-1-50)
7c)	(Ig) und (II-1-7)	33g)	(II) und (II-1-50)
7d)	(Ih) und (II-1-7)	33h)	(Im) und (II-1-50)
7e)	(Ii) und (II-1-7)	34a)	(Ia) und (II-1-51)
7f)	(Ik) und (II-1-7)	34ь)	(Ie) und (II-1-51)
7g)	(II) und (II-1-7)	34c)	(Ig) und (II-1-51)
7h)	(Im) und (II-1-7)	34d)	(Ih) und (II-1-51)
8a)	(Ia) und (II-1-8)	34e)	(Ii) und (II-1-51)
8b)	(Ie) und (II-1-8)	34f)	(Ik) und (II-1-51)
8c)	(Ig) und (II-1-8)	34g)	(II) und (II-1-51)
8d)	(Ih) und (II-1-8)	34h)	(Im) und (II-1-51)
8e)	(Ii) und (II-1-8)	35a)	(Ia) und (II-1-52)
8f)	(Ik) und (II-1-8)	35b)	(Ie) und (II-1-52)
8g)	(II) und (II-1-8)	35c)	(Ig) und (II-1-52)
8h)	(Im) und (II-1-8)	35d)	(Ih) und (II-1-52)
9a)	(Ia) und (II-1-9)	35e)	(Ii) und (II-1-52)
9b)	(Ie) und (II-1-9)	35f)	(Ik) und (II-1-52)
9c)	(Ig) und (II-1-9)	35g)	(II) und (II-1-52)
9d)	(Ih) und (II-1-9)	35h)	(Im) und (II-1-52)
9e)	(Ii) und (II-1-9)	36a)	(Ia) und (II-1-53)
9f)	(Ik) und (II-1-9)	36b)	(Ie) und (II-1-53)
9g)	(II) und (II-1-9)	36c)	(Ig) und (II-1-53)
9h)	(Im) und (II-1-9)	36d)	(Ih) und (II-1-53)
10a)	(Ia) und (II-1-11)	36e)	(Ii) und (II-1-53)
10b)	(Ie) und (II-1-11)	36f)	(Ik) und (II-1-53)
10c)	· (Ig) und (II-1-11)	36g)	(II) und (II-1-53)
10d)	(Ih) und (II-1-11)	36h)	(Im) und (II-1-53)
10e)	(Ii) und (II-1-11)	37a)	(Ia) und (II-1-54)
10f)	(Ik) und (II-1-11)	37b)	(Ie) und (II-1-54)
10g)	(II) und (II-1-11)	37c)	(Ig) und (II-1-54)
10h)	(Im) und (II-1-11)	37d)	(Ih) und (II-1-54)
11a)	(Ia) und (II-1-12)	37e)	(Ii) und (II-1-54)
11b)	(Ie) und (II-1-12)	37f)	(Ik) und (II-1-54)

Nr.	Wirkstoffkombination enthaltend	Nr.	Wirkstoffkombination enthaltend
11c)	(Ig) und (II-1-12)	37g)	(II) und (II-1-54)
11 d)	(Ih) und (II-1-12)	37h)	(Im) und (II-1-54)
11e)	(li) und (II-1-12)	38a)	(Ia) und (II-1-55)
11f)	(Ik) und (II-1-12)	38b)	(Ie) und (II-1-55)
11g)	(II) und (II-1-12)	38c)	(Ig) und (II-1-55)
11h)	(Im) und (II-1-12)	38ď)	(Ih) und (II-1-55)
12a)	(Ia) und (II-1-13)	38e)	(Ii) und (II-1-55)
12b)	(Ie) und (II-1-13)	38f)	(Ik) und (II-1-55)
12c)	(Ig) und (II-1-13)	38g)	(II) und (II-1-55)
12 d)	(Ih) und (II-1-13)	38h)	(Im) und (II-1-55)
12e)	(Ii) und (II-1-13)	39a)	(Ia) und (II-1-56)
12f)	(Ik) und (II-1-13)	39b)	(Ie) und (II-1-56)
12g)	(II) und (II-1-13)	39c)	(Ig) und (II-1-56)
12h)	(Im) und (II-1-13)	39d)	(Ih) und (II-1-56)
13a)	(Ia) und (II-1-15)	39e)	(Ii) und (II-1-56)
13b)	(Ie) und (II-1-15)	39 f)	(Ik) und (II-1-56)
13c)	(Ig) und (II-1-15)	39g)	(II) und (II-1-56)
13 d)	. (Ih) und (II-1-15)	39h)	(Im) und (II-1-56)
13e)	(Ii) und (II-1-15)	40a)	(Ia) und (II-1-57)
13f)	(Ik) und (II-1-15)	40b)	(Ie) und (II-1-57)
13g)	(II) und (II-1-15)	40c)	(Ig) und (II-1-57)
13h)	(Im) und (II-1-15)	40d)	(Ih) und (II-1-57)
14a)	(Ia) und (II-1-16)	40e)	(Ii) und (II-1-57)
14b) ·	(Ie) und (II-1-16)	40f)	(Ik) und (II-1-57)
14c)	(Ig) und (II-1-16)	40g)	(II) und (II-1-57)
· 14d)	(Ih) und (II-1-16)	40h)	(Im) und (II-1-57)
14e)	(Ii) und (II-1-16)	41a)	(Ia) und (II-1-58)
14f)	(Ik) und (II-1-16)	41b)	(Ie) und (II-1-58)
14g)	(II) und (II-1-16)	41c)	(Ig) und (II-1-58)
14h)	(Im) und (II-1-16)	41d)	(Ih) und (II-1-58)
15a)	(Ia) und (II-1-19)	41e)	(Ii) und (II-1-58)
15b)	(Ie) und (II-1-19)	41f)	(İk) und (II-1-58)
15c)	(Ig) und (II-1-19)	41g)	(II) und (II-1-58)
15d)	(Ih) und (II-1-19)	41h)	(Im) und (II-1-58)
15e)	(Ii) und (II-1-19)	42a)	(Ia) und (II-1-60)
15f)	(Ik) und (II-1-19)	42b)	(Ie) und (II-1-60)
15g)	(II) und (II-1-19)	42c)	(Ig) und (II-1-60)
15h)	(Im) und (II-1-19)	42d)	(Ih) und (II-1-60)

Nr.	Wirkstoffkombination enthaltend	Nr.	Wirkstoffkombination enthaltend
16a)	(Ia) und (II-1-21)	42e)	(Ii) und (II-1-60)
16b)	(Ie) und (II-1-21)	42f)	(Ik) und (II-1-60)
16c)	(Ig) und (II-1-21)	42g)	(II) und (II-1-60)
16d))	(Ih) und (II-1-21)	42h)	(Im) und (II-1-60)
16e)	(Ii) und (II-1-21)	43a)	(Ia) und (II-1-61)
16f)	(Ik) und (II-1-21)	43ъ)	(Ie) und (II-1-61)
16g)	(II) und (II-1-21)	43c)	(Ig) und (II-1-61)
16h)	(Im) und (II-1-21)	43đ)	(Ih) und (II-1-61)
17a)	(Ia) und (II-1-22)	43e)	(Ii) und (II-1-61)
17b)	(Ie) und (II-1-22)	43f)	(Ik) und (II-1-61)
17c)	(Ig) und (II-1-22)	43g)	(II) und (II-1-61)
17d)	(Ih) und (II-1-22)	43h)	(Im) und (II-1-61)
17e)	(Ii) und (II-1-22)	44a)	(Ia) und (II-1-62)
17f)	(Ik) und (II-1-22)	44b)	(Ie) und (II-1-62)
17g)	(II) und (II-1-22)	44c)	(Ig) und (II-1-62)
17h)	(Im) und (II-1-22)	44d)	(Ih) und (II-1-62)
18a)	(Ia) und (II-1-23)	44e)	(Ii) und (II-1-62)
18b)	(Ie) und (II-1-23)	44f)	(Ik) und (II-1-62)
18c)	(Ig) und (II-1-23)	44g)	(II) und (II-1-62)
18 d)	(Ih) und (II-1-23)	44h)	(Im) und (II-1-62)
18e)	(Ii) und (II-1-23)	45a)	(Ia) und (II-1-64)
18f)	(Ik) und (II-1-23)	45b)	(Ie) und (II-1-64)
18g)	(II) und (II-1-23)	'45c)	(Ig) und (II-1-64)
18h)	(Im) und (II-1-23)	45d)	(Ih) und (II-1-64)
.19a)	. (Ia) und (II-1-24)	45e)	(Ii) und (II-1-64)
19b)	(Ie) und (II-1-24)	45f)	(Ik) und (II-1-64)
19c)	(Ig) und (II-1-24)	45g)	(II) und (II-1-64)
19d)	(Ih) und (II-1-24)	45h)	(Im) und (II-1-64)
19e)	(Ii) und (II-1-24)	46a)	(Ia) und (II-1-65)
19f)	(Ik) und (II-1-24)	46b)	(Ie) und (II-1-65)
19g)	(II) und (II-1-24)	46c)	(Ig) und (II-1-65)
19h)	(Im) und (II-1-24)	46d)	(Ih) und (II-1-65)
20a)	(Ia) und (II-1-26)	46e)	(Ii) und (II-1-65)
20b)	(Ie) und (II-1-26)	46f)	(Ik) und (II-1-65)
20c)	(Ig) und (II-1-26)	46g)	(II) und (II-1-65)
20d)	(Ih) und (II-1-26)	46h)	(Im) und (II-1-65)
20e)	(Ii) und (II-1-26)	47a)	(Ia) und (II-1-66)
20f)	(Ik) und (II-1-26)	47b)	(Ie) und (II-1-66)

Nr.	Wirkstoffkombination enthaltend	Nr.	Wirkstoffkombination enthaltend
. 20g)	(II) und (II-1-26)	47c)	(Ig) und (II-1-66)
20h)	(Im) und (II-1-26)	47d)	(Ih) und (II-1-66)
21a)	(Ia) und (II-1-27)	47e)	(Ii) und (II-1-66)
21b)	(Ie) und (II-1-27)	47f)	(Ik) und (II-1-66)
21c)	(Ig) und (II-1-27)	47g)	(II) und (II-1-66)
21d)	(Ih) und (II-1-27)	47h)	(Im) und (II-1-66)
21e)	(Ii) und (II-1-27)	48a)	(Ia) und (II-1-67)
21f)	(Ik) und (II-1-27)	48b)	(Ie) und (II-1-67)
21g)	(II) und (II-1-27)	48c)	(Ig) und (II-1-67)
21h)	(Im) und (II-1-27)	48d)	(Ih) und (II-1-67)
22a)	(Ia) und (II-1-29)	48e)	(Ii) und (II-1-67)
22Ь)	(Ie) und (II-1-29)	48f)	(Ik) und (II-1-67)
22c)	(Ig) und (II-1-29)	48g)	(II) und (II-1-67)
22d)	(Ih) und (II-1-29)	48h)	(Im) und (II-1-67)
22e)	(Ii) und (II-1-29)	49a)	(Ia) und (II-1-68)
22f)	(Ik) und (II-1-29)	49b)	(Ie) und (II-1-68)
22g)	(II) und (II-1-29)	49c)	(Ig) und (II-1-68)
22h)	(Im) und (II-1-29)	49d)	(Ih) und (II-1-68)
23a)	(Ia) und (II-1-30)	49e)	(Ii) und (II-1-68)
23b)	(Ie) und (II-1-30)	49f)	(Ik) und (II-1-68)
23c)	(Ig) und (II-1-30)	49g)	(II) und (II-1-68)
23d)	(Ih) und (II-1-30)	49h)	(Im) und (II-1-68)
23e)	(Ii) und (II-1-30)	50a)	(Ia) und (II-1-69)
23f)	(Ik) und (II-1-30)	50Ъ)	(Ie) und (II-1-69)
23g)	(II) und (II-1-30)	50c)	(Ig) und (II-1-69)
23h)	(Im) und (II-1-30)	50d)	(Ih) und (II-1-69)
24a)	(Ia) und (II-1-31)	50e)	(Ii) und (II-1-69)
24b)	(Ie) und (II-1-31)	50f)	(Ik) und (II-1-69)
24c)	(Ig) und (II-1-31)	50g)	(II) und (II-1-69)
24d)	(Ih) und (II-1-31)	50h)	(Im) und (II-1-69)
24e)	(Ii) und (II-1-31)	51a)	(Ia) und (II-1-70)
24f)	(Ik) und (II-1-31)	51b)	(Ie) und (II-1-70)
24g)	(II) und (II-1-31)	51c)	(Ig) und (II-1-70)
24h)	(Im) und (II-1-31)	51d)	(Ih) und (II-1-70)
25a)	(Ia) und (II-1-32)	51e)	(Ii) und (II-1-70)
25b)	(Ie) und (II-1-32)	51f)	(Ik) und (II-1-70)
25c)	(Ig) und (II-1-32)	51g)	(II) und (II-1-70)
25d)	(Ih) und (II-1-32)	51h)	(Im) und (II-1-70)

Nr.	Wirkstoffkombination enthaltend	Nr.	Wirkstoffkombination enthaltend
25e)	(Ii) und (II-1-32)	52a)	(Ia) und (II-1-71)
25f)	(Ik) und (II-1-32)	52Ъ)	(Ie) und (II-1-71)
25g)	(II) und (II-1-32)	52c)	(Ig) und (II-1-71)
25h)	(Im) und (II-1-32)	52d)	(Ih) und (II-1-71)
26a)	(Ia) und (II-1-33)	52e)	(Ii) und (II-1-71)
26b)	(Ie) und (II-1-33)	52f)	(Ik) und (II-1-71)
26c)	(Ig) und (II-1-33)	52g)	(II) und (II-1-71)
26d)	(Ih) und (II-1-33)	52h)	(Im) und (II-1-71)
26e)	(Ii) und (II-1-33)	53a)	(Ia) und (II-1-72)
26f)	(Ik) und (II-1-33)	53Ъ)	(Ie) und (II-1-72)
26g)	` (II) und (II-1-33)	53c)	(Ig) und (II-1-72)
26h)	(Im) und (II-1-33)	53d)	(Ih) und (II-1-72)
27a)	(Ia) und (II-1-38)	53e)	(Ii) und (II-1-72)
27b)	(Ie) und (II-1-38)	53f)	(Ik) und (II-1-72)
27c)	(Ig) und (II-1-38)	53g)	(II) und (II-1-72)
27d)	(Ih) und (II-1-38)	53h)	(Im) und (II-1-72)

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restedefinitionen bzw. Erläuterungen können jedoch auch untereinander, also zwischen den jeweiligen Bereichen und Vorzugsbereichen beliebig kombiniert werden. Sie gelten für die Endprodukte sowie für die Vor- und Zwischenprodukte entsprechend.

Erfindungsgemäß bevorzugt werden Wirkstoffkombinationen, die Verbindungen der Formel (I) und (II) enthalten, in welchen die einzelnen Reste eine Kombination der vorstehend als bevorzugt (vorzugsweise) aufgeführten Bedeutungen haben.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt werden Wirkstoffkombinationen, die Verbindungen der Formel (I) und (II) enthalten, in welchen die einzelnen Reste eine Kombination der vorstehend als besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen haben.

Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt werden Wirkstoffkombinationen, die Verbindungen der Formel (I) und (II) enthalten, in welchen die einzelnen Reste eine Kombination der vorstehend als ganz besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen haben.

Gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste wie Alkyl oder Alkenyl können, auch in Verbindung mit Heteroatomen, wie z.B. in Alkoxy, soweit möglich, jeweils geradkettig oder verzweigt sein.

20

5

Gegebenenfalls substituierte Reste können einfach oder mehrfach substituiert sein, wobei bei Mehrfachsubstitutionen die Substituenten gleich oder verschieden sein können.

Die Wirkstoffkombinationen können darüber hinaus auch weitere fungizid, akarizid oder insektizid wirksame Zumischpartner enthalten.

Wenn die Wirkstoffe in den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen in bestimmten Gewichtsverhältnissen vorhanden sind, zeigt sich der synergistische Effekt besonders deutlich. Jedoch können
die Gewichtsverhältnisse der Wirkstoffe in den Wirkstoffkombinationen in einem relativ großen Bereich variiert werden. Im Allgemeinen enthalten die erfindungsgemäßen Kombinationen Wirkstoffe
der Formel (I) und den Mischpartner der Formel (II) in den angegebenen bevorzugten und besonders
bevorzugten Mischungsverhältnissen:

Das bevorzugte Mischungsverhältnis beträgt 250:1 bis 1:50.

Das besonders bevorzugte Mischungsverhältnis beträgt 25:1 bis 1:10.

Die Mischungsverhältnisse basieren auf Gewichtsverhältnissen. Das Verhältnis ist zu verstehen als Wirkstoff der Formel (I): Mischpartner der Formel (II).

Die Mischungsverhältnisse, die zum Auffinden des Synergismus benötigt werden, stellen nicht unbedingt die bevorzugten Mischungsverhältnisse dar, die für eine 100%-ige Wirkung relevant sind.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eignen sich zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, vorzugsweise Arthropoden und Nematoden, insbesondere Insekten und Spinnentieren, die in der Landwirtschaft, der Tiergesundheit, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. Oniscus asellus, Armadillidium vulgare, Porcellio scaber.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. Blaniulus guttulatus.

30 Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. Geophilus carpophagus, Scutigera spp..

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. Scutigerella immaculata.

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. Lepisma saccharina.

Aus der Ordnung der Collembola z.B. Onychiurus armatus.

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. Acheta domesticus, Gryllotalpa spp., Locusta migratoria migratorioides, Melanoplus spp., Schistocerca gregaria.

Aus der Ordnung der Blattaria z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Leucophaea maderae, Blattella germanica.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. Forficula auricularia.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. Reticulitermes spp..

5 Aus der Ordnung der Phthiraptera z.B. Pediculus humanus corporis, Haematopinus spp., Linognathus spp., Trichodectes spp., Damalinia spp..

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. Hercinothrips femoralis, Thrips tabaci, Thrips palmi, Frankliniella accidentalis.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Eurygaster spp., Dysdercus intermedius, Piesma quadrata, Cimex lectularius, Rhodnius prolixus, Triatoma spp.

Aus der Ordnung der Homoptera z.B. Aleurodes brassicae, Bemisia tabaci, Trialeurodes vaporariorum, Aphis gossypii, Brevicoryne brassicae, Cryptomyzus ribis, Aphis fabae, Aphis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus arundinis, Phylloxera vastatrix, Pemphigus spp., Macrosiphum avenae, Myzus spp., Phorodon humuli, Rhopalosiphum padi, Empoasca spp., Euscelis bilobatus,

Nephotettix cincticeps, Lecanium corni, Saissetia oleae, Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aonidiella aurantii, Aspidiotus hederae, Pseudococcus spp., Psylla spp.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Pectinophora gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimatobia brumata, Lithocolletis blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella xylostella, Malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoea, Lymantria spp., Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis citrella, Agrotis spp.,

- Euxoa spp., Feltia spp., Earias insulana, Heliothis spp., Mamestra brassicae, Panolis flammea, Spodoptera spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Tineola bisselliella, Tinea pellionella, Hofmannophila pseudospretella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana, Cnaphalocerus spp., Oulema oryzae.
- Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anobium punctatum, Rhizopertha dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus
 spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica, Lissorhoptrus oryzophilus.
 - Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.
- Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp.,

Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa, Hylemyia spp., Liriomyza spp..

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp..

Aus der Klasse der Arachnida z.B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans, Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptruta oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp., Hemitarsonemus spp., Brevipalpus spp..

10

- Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören z.B. Pratylenchus spp., Radopholus similis, Ditylenchus dipsaci, Tylenchulus semipenetrans, Heterodera spp., Globodera spp., Meloidogyne spp., Aphelenchoides spp., Longidorus spp., Xiphinema spp., Trichodorus spp., Bursaphelenchus spp..
- Die Wirkstoffkombinationen können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.
- Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.
- Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle,
- Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse

Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfonate sowie Einweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

- Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.
- Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können in handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u.a.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können ferner beim Einsatz als Insektizide in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne dass der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muss.

35

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

5 Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepassten üblichen Weise.

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnen sich die Wirkstoffkombinationen durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekälkten Unterlagen aus.

- Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken, Räudemilben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge und Flöhe. Zu diesen Parasiten gehören:
- Aus der Ordnung der Anoplurida z.B. Haematopinus spp., Linognathus spp., Pediculus spp., Phtirus spp., Solenopotes spp..
 - Aus der Ordnung der Mallophagida und den Unterordnungen Amblycerina sowie Ischnocerina z.B. Trimenopon spp., Menopon spp., Trinoton spp., Bovicola spp., Werneckiella spp., Lepikentron spp., Damalina spp., Trichodectes spp., Felicola spp..
- Aus der Ordnung Diptera und den Unterordnungen Nematocerina sowie Brachycerina z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Simulium spp., Eusimulium spp., Phlebotomus spp., Lutzomyia spp., Culicoides spp., Chrysops spp., Hybomitra spp., Atylotus spp., Tabanus spp., Haematopota spp., Philipomyia spp., Braula spp., Musca spp., Hydrotaea spp., Stomoxys spp., Haematobia spp., Morellia spp., Fannia spp., Glossina spp., Calliphora spp., Lucilia spp., Chrysomyia spp., Wohlfahrtia
- 25 spp., Sarcophaga spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Gasterophilus spp., Hippobosca spp., Lipoptena spp., Melophagus spp..
 - Aus der Ordnung der Siphonapterida z.B. Pulex spp., Ctenocephalides spp., Xenopsylla spp., Ceratophyllus spp..
 - Aus der Ordnung der Heteropterida z.B. Cimex spp., Triatoma spp., Rhodnius spp., Panstrongylus spp.,
- 30 Aus der Ordnung der Blattarida z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Blattela germanica, Supella spp..
 - Aus der Unterklasse der Acaria (Acarida) und den Ordnungen der Meta- sowie Mesostigmata z.B. Argas spp., Ornithodorus spp., Otobius spp., Ixodes spp., Amblyomma spp., Boophilus spp., Dermacentor spp., Haemophysalis spp., Hyalomma spp., Rhipicephalus spp., Dermanyssus spp.,
- 35 Raillietia spp., Pneumonyssus spp., Sternostoma spp., Varroa spp..

Aus der Ordnung der Actinedida (Prostigmata) und Acaridida (Astigmata) z.B. Acarapis spp., Cheyletiella spp., Ornithocheyletia spp., Myobia spp., Psorergates spp., Demodex spp., Trombicula spp., Listrophorus spp., Acarus spp., Tyrophagus spp., Caloglyphus spp., Hypodectes spp., Pterolichus spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Otodectes spp., Sarcoptes spp., Notoedres spp., Knemidocoptes spp., Cytodites spp., Laminosioptes spp..

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eignen sich auch zur Bekämpfung von Arthropoden, die landwirtschaftliche Nutztiere, wie z.B. Rinder, Schafe, Ziegen, Pferde, Schweine, Esel, Kamele, Büffel, Kaninchen, Hühner, Puten, Enten, Gänse, Bienen, sonstige Haustiere wie z.B. Hunde, Katzen, Stubenvögel, Aquarienfische sowie sogenannte Versuchstiere, wie z.B. Hamster, Meerschweinchen, Ratten und Mäuse befallen. Durch die Bekämpfung dieser Arthropoden sollen Todesfälle und Leistungsminderungen (bei Fleisch, Milch, Wolle, Häuten, Eiern, Honig usw.) vermindert werden, so daß durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eine wirtschaftlichere und einfachere Tierhaltung möglich ist.

15

20

10

5

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise durch enterale Verabreichung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Drenchen, Granulaten, Pasten, Boli, des feed-through-Verfahrens, von Zäpfchen, durch parenterale Verabreichung, wie zum Beispiel durch Injektionen (intramuskulär, subcutan, intravenös, intraperitonal u.a.), Implantate, durch nasale Applikation, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens oder Badens (Dippen), Sprühens (Spray), Aufgießens (Pour-on und Spot-on), des Waschens, des Einpuderns sowie mit Hilfe von wirkstoffhaltigen Formkörpern, wie Halsbändern, Ohrmarken, Schwanzmarken, Gliedmaßenbändern, Halftern, Markierungsvorrichtungen usw.

- Bei der Anwendung für Vieh, Geflügel, Haustiere etc. kann man die Wirkstoffkombinationen als Formulierungen (beispielsweise Pulver, Emulsionen, fließfähige Mittel), die die Wirkstoffe in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-% enthalten, direkt oder nach 100 bis 10 000-facher Verdünnung anwenden oder sie als chemisches Bad verwenden.
- 30 Außerdem wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eine hohe insektizide Wirkung gegen Insekten zeigen, die technische Materialien zerstören.
 - Beispielhaft und vorzugsweise ohne jedoch zu limitieren seien die folgenden Insekten genannt:
 Käfer wie Hylotrupes bajulus, Chlorophorus pilosis, Anobium punctatum, Xestobium rufovillosum,
 Ptilinus pecticornis, Dendrobium pertinex, Ernobius mollis, Priobium carpini, Lyctus brunneus,
 Lyctus africanus, Lyctus planicollis, Lyctus linearis, Lyctus pubescens, Trogoxylon aequale, Minthes

rugicollis, Xyleborus spec. Tryptodendron spec. Apate monachus, Bostrychus capucins, Heterobostrychus brunneus, Sinoxylon spec. Dinoderus minutus.

Hautflügler wie Sirex juvencus, Urocerus gigas, Urocerus gigas taignus, Urocerus augur.

Termiten wie Kalotermes flavicollis, Cryptotermes brevis, Heterotermes indicola, Reticulitermes flavipes, Reticulitermes santonensis, Reticulitermes lucifugus, Mastotermes darwiniensis, Zootermopsis nevadensis, Coptotermes formosanus.

Borstenschwänze wie Lepisma saccharina.

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht-lebende Materialien zu verstehen, wie vorzugsweise Kunststoffe, Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Holzverarbeitungsprodukte und Anstrichmittel.

Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem vor Insektenbefall zu schützenden Material um Holz und Helzverarbeitungsprodukte.

15

20

30

35

5

Unter Holz und Holzverarbeitungsprodukten, welche durch das erfindungsgemäße Mittel bzw. dieses enthaltende Mischungen geschützt werden kann, ist beispielhaft zu verstehen:

Bauholz, Holzbalken, Eisenbahnschwellen, Brückenteile, Bootsstege, Holzfahrzeuge, Kisten, Paletten, Container, Telefonmasten, Holzverkleidungen, Holzfenster und -türen, Sperrholz, Spanplatten, Tischlerarbeiten oder Holzprodukte, die ganz allgemein beim Hausbau oder in der Bautischlerei Verwendung finden.

Die Wirkstoffkombinationen können als solche, in Form von Konzentraten oder allgemein üblichen Formulierungen wie Pulver, Granulate, Lösungen, Suspensionen, Emulsionen oder Pasten 25 angewendet werden.

Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit mindestens einem Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgator, Dispergier- und/oder Binde- oder Fixiermittels, Wasser-Repellent, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und Pigmenten sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln.

Die zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen verwendeten insektiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den erfindungsgemäßen Wirkstoff in einer Konzentration von 0,0001 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 60 Gew.-%.

10

15

25

30

Die Menge der eingesetzten Mittel bzw. Konzentrate ist von der Art und dem Vorkommen der Insekten und von dem Medium abhängig. Die optimale Einsatzmenge kann bei der Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen ist es jedoch ausreichend 0,0001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 10 Gew.-%, des Wirkstoffs, bezogen auf das zu schützende Material, einzusetzen.

Als Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel dient ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder ölartiges schwer flüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser und gegebenenfalls einen Emulgator und/oder Netzmittel.

Als organisch-chemische Lösungsmittel werden vorzugsweise ölige oder ölartige Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, eingesetzt. Als derartige schwerflüchtige, wasserunlösliche, ölige und ölartige Lösungsmittel werden entsprechende Mineralöle oder deren Aromatenfraktionen oder mineralölhaltige Lösungsmittelgemische, vorzugsweise Testbenzin, Petroleum und/oder Alkylbenzol verwendet.

Vorteilhaft gelangen Mineralöle mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Testbenzin mit einem 20 Siedebereich von 170 bis 220°C, Spindelöl mit einem Siedebereich von 250 bis 350°C, Petroleum bzw. Aromaten vom Siedebereich von 160 bis 280°C, Terpentinöl und dgl. zum Einsatz.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 180 bis 210°C oder hochsiedende Gemische von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 180 bis 220°C und/oder Spindeöl und/oder Monochlornaphthalin, vorzugsweise α-Monochlornaphthalin, verwendet.

Die organischen schwerflüchtigen öligen oder ölartigen Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, können teilweise durch leicht oder mittelflüchtige organisch-chemische Lösungsmittel ersetzt werden, mit der Maßgabe, dass das Lösungsmittelgemisch ebenfalls eine Verdunstungszahl über 35 und einen Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, aufweist und dass das Gemisch in diesem Lösungsmittelgemisch löslich oder emulgierbar ist.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des organisch-chemischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisches oder ein aliphatisches polares organisch-chemisches Lösungsmittel

oder Lösungsmittelgemisch ersetzt. Vorzugsweise gelangen Hydroxyl- und/oder Ester- und/oder Ethergruppen enthaltende aliphatische organisch-chemische Lösungsmittel wie beispielsweise Glycolether, Ester oder dgl. zur Anwendung.

- Als organisch-chemische Bindemittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die an sich bekannten wasserverdünnbaren und/oder in den eingesetzten organisch-chemischen Lösungsmitteln löslichen oder dispergier- bzw. emulgierbaren Kunstharze und/oder bindende trocknende Öle, insbesondere Bindemittel bestehend aus oder enthaltend ein Acrylatharz, ein Vinylharz, z.B. Polyvinylacetat, Polyesterharz, Polykondensations- oder Polyadditionsharz, Polyurethanharz, Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz, Phenolharz, Kohlenwasserstoffharz wie Inden-Cumaronharz, Siliconharz, trocknende pflanzliche und/oder trocknende Öle und/oder physikalisch trocknende Bindemittel auf der Basis eines Natur- und/oder Kunstharzes verwendet.
- Das als Bindemittel verwendete Kunstharz kann in Form einer Emulsion, Dispersion oder Lösung, eingesetzt werden. Als Bindemittel können auch Bitumen oder bituminöse Substanzen bis zu 10 Gew.-%, verwendet werden. Zusätzlich können an sich bekannte Farbstoffe, Pigmente, wasserabwiesende Mittel, Geruchskorrigentien und Inhibitoren bzw. Korrosionsschutzmittel und dgl. eingesetzt werden.
- Bevorzugt ist gemäß der Erfindung als organisch-chemische Bindemittel mindestens ein Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz und/oder ein trocknendes pflanzliches Öl im Mittel oder im Konzentrat enthalten. Bevorzugt werden gemäß der Erfindung Alkydharze mit einem Ölgehalt von mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 68 Gew.-%, verwendet.
- Das erwähnte Bindemittel kann ganz oder teilweise durch ein Fixierungsmittel(gemisch) oder ein Weichmacher(gemisch) ersetzt werden. Diese Zusätze sollen einer Verflüchtigung der Wirkstoffe sowie einer Kristallisation bzw. Ausfällem vorbeugen. Vorzugsweise ersetzen sie 0,01 bis 30 % des Bindemittels (bezogen auf 100 % des eingesetzten Bindemittels).
- Die Weichmacher stammen aus den chemischen Klassen der Phthalsäureester wie Dibutyl-, Dioctyloder Benzylbutylphthalat, Phosphorsäureester wie Tributylphosphat, Adipinsäureester wie Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Stearate wie Butylstearat oder Amylstearat, Oleate wie Butyloleat, Glycerinether oder höhermolekulare Glykolether, Glycerinester sowie p-Toluolsulfonsäureester.
- Fixierungsmittel basieren chemisch auf Polyvinylalkylethern wie z.B. Polyvinylmethylether oder Ketonen wie Benzophenon, Ethylenbenzophenon.

Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommt insbesondere auch Wasser in Frage, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren der oben genannten organisch-chemischen Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgatoren und Dispergatoren.

5 Ein besonders effektiver Holzschutz wird durch großtechnische Imprägnierverfahren, z.B. Vakuum, Doppelvakuum oder Druckverfahren, erzielt.

Zugleich können die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen zum Schutz vor Bewuchs von Gegenständen, insbesondere von Schiffskörpern, Sieben, Netzen, Bauwerken, Kaianlagen und Signalanlagen, welche mit See- oder Brackwasser in Verbindung kommen, eingesetzt werden.

Bewuchs durch sessile Oligochaeten, wie Kalkröhrenwürmer sowie durch Muscheln und Arten der Gruppe Ledamorpha (Entenmuscheln), wie verschiedene Lepas- und Scalpellum-Arten, oder durch Arten der Gruppe Balanomorpha (Seepocken), wie Balanus- oder Pollicipes-Species, erhöht den Reibungswiderstand von Schiffen und führt in der Folge durch erhöhten Energieverbrauch und darüber hinaus durch häufige Trockendockaufenthalte zu einer deutlichen Steigerung der Betriebskosten.

Neben dem Bewuchs durch Algen, beispielsweise Ectocarpus sp. und Ceramium sp., kommt insbesondere dem Bewuchs durch sessile Entomostraken-Gruppen, welche unter dem Namen Cirripedia (Rankenflußkrebse) zusammengefaßt werden, besondere Bedeutung zu.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eine hervorragende Antifouling (Antibewuchs)-Wirkung aufweisen.

- Durch Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen kann auf den Einsatz von Schwermetallen wie z.B. in Bis(trialkylzinn)-sulfiden, Tri-n-butylzinnlaurat, Tri-n-butylzinnchlorid, Kupfer(I)-oxid, Triethylzinnchlorid, Tri-n-butyl(2-phenyl-4-chlorphenoxy)-zinn, Tributylzinnoxid, Molybdändisulfid, Antimonoxid, polymerem Butyltitanat, Phenyl-(bispyridin)-wismutchlorid, Tri-n-butylzinnfluorid, Manganethylenbisthiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkethylenbisthiocarbamat, Zink- und Kupfersalze von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Bisdimethyldithiocarbamoylzinkethylenbisthiocarbamat, Zinkoxid, Kupfer(I)-ethylen-bisdithiocarbamat, Kupferthiocyanat, Kupfernaphthenat und Tributylzinnhalogeniden verzichtet werden oder die Konzentration dieser Verbindungen entscheidend reduziert werden.
- Die anwendungsfertigen Antifoulingfarben können gegebenenfalls noch andere Wirkstoffe, vorzugsweise Algizide, Fungizide, Herbizide, Molluskizide bzw. andere Antifouling-Wirkstoffe enthalten.

Als Kombinationspartner für die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel eignen sich vorzugsweise:

Algizide wie 2-tert.-Butylamino-4-cyclopropylamino-6-methylthio-1,3,5-triazin, Dichlorophen, Diuron,
Endothal, Fentinacetat, Isoproturon, Methabenzthiazuron, Oxyfluorfen, Quinoclamine und Terbutryn;
Fungizide wie Benzo[b]thiophencarbonsäurecyclohexylamid-S,S-dioxid, Dichlofluanid, Fluorfolpet, 3Iod-2-propinyl-butylcarbamat, Tolylfluanid und Azole wie Azaconazole, Cyproconazole, Epoxyconazole, Hexaconazole, Metconazole, Propiconazole und Tebuconazole;
Molluskizide wie Fentinacetat, Metaldehyd, Methiocarb, Niclosamid, Thiodicarb und Trimethacarb;
oder herkömmliche Antifouling-Wirkstoffe wie 4,5-Dichlor-2-octyl-4-isothiazolin-3-on, Diiodmethyl-paratrylsulfon, 2-(N,N-Dimethylthiocarbamoylthio)-5-nitrothiazyl, Kalium-, Kupfer-, Natrium- und
Zinksalze von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Pyridin-triphenylboran, Tetrabutyldistannoxan, 2,3,5,6-Tetrachlor-4-(methylsulfonyl)-pyridin, 2,4,5,6-Tetrachloroisophthalonitril, Tetramethylthiuramdisulfid und 2,4,6-Trichlorphenylmaleinimid.

Die verwendeten Antifouling-Mittel enthalten die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen in einer Konzentration von 0,001 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 20 Gew.-%,

Die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel enthalten desweiteren die üblichen Bestandteile wie z.B. in Ungerer, *Chem. Ind.* 1985, 37, 730-732 und Williams, Antifouling Marine Coatings, Noyes, Park Ridge, 1973 beschrieben.

20

15

Antifouling-Anstrichmittel enthalten neben den algiziden, fungiziden, molluskiziden und erfindungsgemäßen insektiziden Wirkstoffen insbesondere Bindemittel.

Beispiele für anerkannte Bindemittel sind Polyvinylchlorid in einem Lösungsmittelsystem, chlorierter

Kautschuk in einem Lösungsmittelsystem, Acrylharze in einem Lösungsmittelsystem insbesondere in
einem wässrigen System, Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymersysteme in Form wäßriger Dispersionen oder in Form von organischen Lösungsmittelsystemen, Butadien/Styrol/ Acrylnitril-Kautschuke, trocknende Öle, wie Leinsamenöl, Harzester oder modifizierte Hartharze in Kombination mit Teer oder Bitumina, Asphalt sowie Epoxyverbindungen, geringe Mengen Chlorkautschuk, chloriertes

Polypropylen und Vinylharze.

Gegebenenfalls enthalten Anstrichmittel auch anorganische Pigmente, organische Pigmente oder Farbstoffe, welche vorzugsweise in Seewasser unlöslich sind. Ferner können Anstrichmittel Materialien, wie Kolophonium enthalten, um eine gesteuerte Freisetzung der Wirkstoffe zu ermöglichen. Die Anstriche können ferner Weichmacher, die rheologischen Eigenschaften beeinflussende Modifizierungsmittel sowie andere herkömmliche Bestandteile enthalten. Auch in Self-Polishing-

5

Antifouling-Systemen können die erfindungsgemäßen Verbindungen oder die oben genannten Mischungen eingearbeitet werden.

Die Wirkstoffkombinationen eignen sich auch zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere von Insekten, Spinnentieren und Milben, die in geschlossenen Räumen, wie beispielsweise Wohnungen, Fabrikhallen, Büros, Fahrzeugkabinen u.ä. vorkommen. Sie können zur Bekämpfung dieser Schädlinge in Haushaltsinsektizid-Produkten verwendet werden. Sie sind gegen sensible und resistente Arten sowie gegen alle Entwicklungsstadien wirksam. Zu diesen Schädlingen gehören:

10 Aus der Ordnung der Scorpionidea z.B. Buthus occitanus.

Aus der Ordnung der Acarina z.B. Argas persicus, Argas reflexus, Bryobia ssp., Dermanyssus gallinae, Glyciphagus domesticus, Ornithodorus moubat, Rhipicephalus sanguineus, Trombicula alfreddugesi, Neutrombicula autumnalis, Dermatophagoides pteronissimus, Dermatophagoides forinae.

15 Aus der Ordnung der Araneae z.B. Aviculariidae, Araneidae.

Aus der Ordnung der Opiliones z.B. Pseudoscorpiones chelifer, Pseudoscorpiones cheiridium, Opiliones phalangium.

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. Oniscus asellus, Porcellio scaber.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. Blaniulus guttulatus, Polydesmus spp..

20 Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. Geophilus spp..

Aus der Ordnung der Zygentoma z.B. Ctenolepisma spp., Lepisma saccharina, Lepismodes inquilinus.

Aus der Ordnung der Blattaria z.B. Blatta orientalies, Blattella germanica, Blattella asahinai, Leucophaea maderae, Panchlora spp., Parcoblatta spp., Periplaneta australasiae, Periplaneta americana, Periplaneta brunnea, Periplaneta fuliginosa, Supella longipalpa.

Aus der Ordnung der Saltatoria z.B. Acheta domesticus.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. Forficula auricularia.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. Kalotermes spp., Reticulitermes spp.

Aus der Ordnung der Psocoptera z.B. Lepinatus spp., Liposcelis spp.

Aus der Ordnung der Coleptera z.B. Anthrenus spp., Attagenus spp., Dermestes spp., Latheticus oryzae, Necrobia spp., Ptinus spp., Rhizopertha dominica, Sitophilus granarius, Sitophilus oryzae, Sitophilus zeamais, Stegobium paniceum.

Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes aegypti, Aedes albopictus, Aedes taeniorhynchus, Anopheles spp., Calliphora erythrocephala, Chrysozona pluvialis, Culex quinquefasciatus, Culex

pipiens, Culex tarsalis, Drosophila spp., Fannia canicularis, Musca domestica, Phlebotomus spp., Sarcophaga carnaria, Simulium spp., Stomoxys calcitrans, Tipula paludosa.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Achroia grisella, Galleria mellonella, Plodia interpunctella, Tinea cloacella, Tinea pellionella, Tineola bisselliella.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Ctenocephalides canis, Ctenocephalides felis, Pulex irritans, Tunga penetrans, Xenopsylla cheopis.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Camponotus herculeanus, Lasius fuliginosus, Lasius niger, Lasius umbratus, Monomorium pharaonis, Paravespula spp., Tetramorium caespitum.

Aus der Ordnung der Anoplura z.B. Pediculus humanus capitis, Pediculus humanus corporis, Phthirus pubis.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Cimex hemipterus, Cimex lectularius, Rhodinus prolixus, Triatoma infestans.

Die Anwendung erfolgt in Aerosolen, drucklosen Sprühmitteln, z.B. Pump- und Zerstäubersprays, Nebelautomaten, Foggern, Schäumen, Gelen, Verdampferprodukten mit Verdampferplättehen aus Cellulose oder Kunststoff, Flüssigverdampfern, Gel- und Membranverdampfern, propellergetriebenen Verdampfern, energielosen bzw. passiven Verdampfungssystemen, Mottenpapieren, Mottensäcken und Mottengelen, als Granulate oder Stäube, in Streuködern oder Köderstationen.

Erfindungsgemäß können alle Planzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbaren oder nicht schützbaren Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Spross, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft, Blätter, Nadeln, Stängel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhiozome, Ableger und Samen.

30

25

. 10

15

20

Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

Wie bereits oben erwähnt, können erfindungsgemäß alle Pflanzen und deren Teile behandelt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden wild vorkommende oder durch konventionelle biologische Zuchtmethoden, wie Kreuzung oder Protoplastenfusion erhaltenen Pflanzenarten und Pflanzensorten sowie deren Teile behandelt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden transgene Pflanzen und Pflanzensorten, die durch gentechnologische Methoden gegebenenfalls in Kombination mit konventionellen Methoden erhalten wurden (Genetically Modified Organisms) und deren Teile behandelt. Der Begriff "Teile" bzw. "Teile von Pflanzen" oder "Pflanzenteile" wurde oben erläutert.

10 Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt.

Je nach Pflanzenarten bzw. Pflanzensorten, deren Standort und Wachstumsbedingungen (Böden, Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die erfindungsgemäße Behandlung auch überadditive ("synergistische") Effekte auftreten. So sind beispielsweise erniedrigte Aufwandmengen und/oder Erweiterungen des Wirkungsspektrums und/oder eine Verstärkung der Wirkung der erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe und Mittel, besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen.

Zu den bevorzugten erfindungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen) Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die gentechnologische Modifikation genetisches Material erhielten, welches diesen Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaften ("Traits") verleiht. Beispiele für solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleumigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele für solche Eigenschaften sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis), Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Tabak, Raps sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen,

35

5

15

20

25

Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Tabak und Raps besonders hervorgehoben werden. Als Eigenschaften ("Traits") werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten, Spinnentiere, Nematoden und Schnecken durch in den Pflanzen entstehende Toxine, insbesondere solche, die durch das genetische Material aus Bacillus Thuringiensis (z.B. durch die Gene CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c Cry2Ab, Cry3Bb und CryIF sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im Folgenden "Bt Pflanzen"). Als Eigenschaften ("Traits") werden auch besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr von Pflanzen gegen Pilze, Bakterien und Viren durch Systemische Akquirierte Resistenz (SAR), Systemin, Phytoalexine, Elicitoren sowie Resistenzgene und entsprechend exprimierte Proteine und Toxine. Als Eigenschaften ("Traits") werden weiterhin besonders hervorgehoben die erhöhte Toleranz der Pflanzen gegenüber bestimmten herbiziden Wirkstoffen, beispielsweise Imidazolinonen, Sulfonylharnstoffen, Glyphosate oder Phosphinotricin (z.B. "PAT"-Gen). Die jeweils die gewünschten Eigenschaften ("Traits") verleihenden Gene können auch in Kombinationen miteinander in den transgenen Pflanzen vorkommen. Als Beispiele für "Bt Pflanzen" seien Maissorten, Baumwollsorten, Sojasorten und Kartoffelsorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen YIELD GARD® (z.B. Mais, Baumwolle, Soja), KnockOut® (z.B. Mais), StarLink® (z.B. Mais), Bollgard® (Baumwolle), Nucotn® (Baumwolle) und NewLeaf® (Kartoffel) vertrieben werden. Als Beispiele für Herbizid-tolerante Pflanzen seien Maissorten, Baumwollsorten und Sojasorten genannt. die unter den Handelsbezeichnungen Roundup Ready® (Toleranz gegen Glyphosate z.B. Mais, Baumwolle, Soja), Liberty Link® (Toleranz gegen Phosphinotricin, z.B. Raps), IMI® (Toleranz gegen Imidazolinone) und STS® (Toleranz gegen Sulfonylharnstoffe z.B. Mais) vertrieben werden. Als Herbizid resistente (konventionell auf Herbizid-Toleranz gezüchtete) Pflanzen seien auch die unter der Bezeichnung Clearfield® vertriebenen Sorten (z.B. Mais) erwähnt. Selbstverständlich gelten diese Aussagen auch für in der Zukunft entwickelte bzw. zukünftig auf den Markt kommende Pflanzensorten mit diesen oder zukünftig entwickelten genetischen Eigenschaften ("Traits").

Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft erfindungsgemäß mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen behandelt werden. Die bei den Mischungen oben angegebenen Vorzugsbereiche gelten auch für die Behandlung dieser Pflanzen. Besonders hervorgehoben sei die Pflanzenbehandlung mit den im vorliegenden Text speziell aufgeführten Mischungen.

Die gute insektizide und akarizide Wirkung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor. Während die einzelnen Wirkstoffe in der Wirkung Schwächen aufweisen, zeigen die Kombinationen eine Wirkung, die über eine einfache Wirkungssummierung hinausgeht.

. 5

10

15

20

25

30

Ein synergistischer Effekt liegt bei Insektiziden und Akariziden immer dann vor, wenn die Wirkung der Wirkstoffkombinationen größer ist als die Summe der Wirkungen der einzeln applizierten Wirkstoffe.

5 Die zu erwartende Wirkung für eine gegebene Kombination zweier Wirkstoffe kann nach S.R. Colby, Weeds 15 (1967), 20-22) wie folgt berechnet werden:

Wenn

- X den Abtötungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des
 Wirkstoffes A in einer Aufwandmenge von m g/ha oder in einer Konzentration von m ppm
 bedeutet,
 - Y den Abtötungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffes B in einer Aufwandmenge von <u>n</u> g/ha oder in einer Konzentration von <u>n</u> ppm bedeutet und
- den Abtötungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Wirkstoffe A und B in Aufwandmengen von m und n g/ha oder in einer Konzentration von m und n ppm bedeutet,

dann ist

$$E=X+Y-\frac{X\cdot Y}{100}$$

20

Ist der tatsächliche insektizide Abtötungsgrad größer als berechnet, so ist die Kombination in ihrer Abtötung überadditiv, d.h. es liegt ein synergistischer Effekt vor. In diesem Fall muß der tatsächlich beobachtete Abtötungsgrad größer sein als der aus der oben angeführten Formel errechnete Wert für den erwarteten Abtötungsgrad (E).

25

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Tiere abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Tiere abgetötet wurden.

Anwendungsbeispiele

Beispiel A

5 Heliothis armigera – Test

Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten

Konzentration behandelt und mit Raupen des Baumwollkapselwurms (*Heliothis armigera*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden. Die ermittelten Abtötungswerte verrechnet man nach der Colby-Formel (siehe Seite 43).

Bei diesem Test zeigte die folgende Wirkstoffkombination gemäß vorliegender Anmeldung eine synergistisch verstärkte Wirksamkeit im Vergleich zu den einzeln angewendeten Wirkstoffen:

Tabelle A Pflanzenschädigende Insekten Heliothis armigera – Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Abtötur in % n	igsgrad ach 6 ^d
		gef.*	ber.**
H_3C H_3C O N CI CF_3 CF_3 $(II-1-9)$	0,0064	0	
$CI \longrightarrow H \longrightarrow H \longrightarrow CH_3$ $N \longrightarrow NO_2$ (Im) Clothianidin	4	40	
$\begin{array}{c} \text{CI} & \text{NH} \\ \text{N} & \text{NH} \\ \text{N} & \text{NO}_2 \end{array} \qquad \text{(Ia)}$ Imidacloprid	4	0	
CI N S N CN (Ik) Thiacloprid	4	25	
(II-1-9) + (Im) Clothianidin (1:625)	0,0064+4	75	40
(II-1-9) + (Ia) Imidacloprid(1 : 625)	0,0064 + 4	75	0
(II-1-9) + (Ik) Thiacloprid (1:625)	0,0064 + 4	65	25

gef. = gefundene Wirkung ber. = nach der Colby-Formel berechnete Wirkung

Beispiel B

Myzus persicae - Test

5 Lösungsmittel:

10

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (Brassica oleracea), die stark von der Grünen Pfirsichblattlaus (Myzus persicae) befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Blattläuse abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Blattläuse abgetötet wurden. Die ermittelten Abtötungswerte verrechnet man nach der Colby-Formel (siehe Seite 43).

Bei diesem Test zeigt z. B. die folgende Wirkstoffkombination gemäß vorliegender Anmeldung eine synergistisch verstärkte Wirksamkeit im Vergleich zu den einzeln angewendeten Wirkstoffen:

Tabelle B Pflanzenschädigende Insekten Myzus persicae – Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Abtötur in % n	
		gef.*	ber.**
H_3C H_3C H_3C O N O	0,8	0	
$CI \longrightarrow N \longrightarrow N \longrightarrow N \longrightarrow CH_3$ $N \longrightarrow NO_2$ (Im) Clothianidin	0,8	30	
(II-1-9) + (Im) Clothianidin (1:1)	0,8+0,8	55	30

<sup>gef. = gefundene Wirkung
ber. = nach der Colby-Formel berechnete Wirkung</sup>

Beispiel C

Phaedon cochleariae - Larven - Test

5 Lösungsmittel:

· 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Larven des Meerrettichblattkäfers (*Phaedon cochleariae*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

15

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Käferlarven abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Käferlarven abgetötet wurden. Die ermittelten Abtötungswerte verrechnet man nach der Colby-Formel (siehe Seite 43).

20 Bei diesem Test zeigte die folgende Wirkstoffkombination gemäß vorliegender Anmeldung eine synergistisch verstärkte Wirksamkeit im Vergleich zu den einzeln angewendeten Wirkstoffen:

Tabelle C Pflanzenschädigende Insekten Phaedon cochleariae – Larven – Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Abtötu in % n	
·		gef.*	ber.**
H_3C H_3C H_3C N N CI CF_3 CF_3 $(II-1-9)$	0,0064	0	
CI NH NH NH NO ₂ (Ia)	4	20	
(II-1-9) + (Ia) Imidacloprid(1:625)	0,0064 + 4	60	20

gef. = gefundene Wirkung ber. = nach der Colby-Formel berechnete Wirkung

Beispiel D

Plutella xylostella – Test (normal sensibler Stamm)

5 Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen der Kohlschabe (*Plutella xylostella*, normal sensibler Stamm) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

15

10

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden. Die ermittelten Abtötungswerte verrechnet man nach der Colby-Formel (siehe Blatt 1).

20 Bei diesem Test zeigte die folgende Wirkstoffkombination gemäß vorliegender Anmeldung eine synergistisch verstärkte Wirksamkeit im Vergleich zu den einzeln angewendeten Wirkstoffen:

Tabelle D Pflanzenschädigende Insekten Plutella xylostella – Test (normal sensibler Stamm)

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm		ngsgrad ach 6d
		gef.*	ber.**
H_3C H_3C O	0,0064	20 [°]	
CI— H CH ₃ N NO ₂ Clothianidin	4	0	
CI N NH NH NO ₂ (Ia)	4	0	
CI N S N CN (Ik) Thiacloprid	4	0	
(II-1-9) + (Im) Clothianidin (1:625)	0,0064 + 4	100	20
(II-1-9) + (Ia) Imidacloprid(1 : 625)	0,0064 + 4	95	20
(II-1-9) + (Ik) Thiacloprid (1:625)	0,0064 + 4	40	20

gef. = gefundene Wirkung ber. = nach der Colby-Formel berechnete Wirkung

Beispiel E

Spodoptera frugiperda – Test

5 Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen des Heerwurms (*Spodoptera frugiperda*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

15

10

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden. Die ermittelten Abtötungswerte verrechnet man nach der Colby-Formel (siehe Seite 43).

20 Bei diesem Test zeigte die folgende Wirkstoffkombination gemäß vorliegender Anmeldung eine synergistisch verstärkte Wirksamkeit im Vergleich zu den einzeln angewendeten Wirkstoffen:

Tabelle E Pflanzenschädigende Insekten Spodoptera frugiperda – Test

TTT' 1			
Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration	Abtötu	ngsgrad
·	in ppm	in%r	ach 6d
		gef.*	ber.**
H_3C H_3C O N CI CI CF_3 CI CI CI CI CF_3 CI CI CI CI CI CI CI CI	0,0064	0	-
CI N NH NH NO ₂ (Ia)		0	
CI N S S N CN (Ik)	4	0	
(II-1-9) + (Ia) Imidacloprid(1:625)	0,0064 + 4	20	0
(II-1-9) + (Ik) Thiacloprid (1:625)	0,0064 + 4	25	0

gef. = gefundene Wirkung ber. = nach der Colby-Formel berechnete Wirkung

Patentansprüche

1. Mittel enthaltend eine synergistisch wirksame Wirkstoffkombination aus Verbindungen der nicotinergen Acetylcholinrezeptoragonisten und -antagonisten der Formel (I)

$$R-N \underbrace{(A)}_{||} (Z)$$

$$X-F$$
(I)

5

10

in welcher

- R für Wasserstoff, gegebenenfalls substituierte Reste Acyl, Alkyl, Aryl, Aralkyl, Heterocyclyl, Heteroaryl oder Heteroarylalkyl steht;
- A für eine monofunktionelle Gruppe aus der Reihe Wasserstoff, Acyl, Alkyl, Aryl steht oder für eine bifunktionelle Gruppe steht, die mit dem Rest Z verknüpft ist;
- E für einen elektronenziehenden Rest steht;
- X für die Reste -CH= oder =N- steht, wobei der Rest -CH= anstelle eines H-Atoms mit dem Rest Z' verknüpft sein kann;
- für eine monofunktionelle Gruppe aus der Reihe Alkyl, -OR, -SR, -N(R)₂ steht,

 wobei die Reste R gleich oder verschieden sind und die oben angegebene Bedeutung
 haben,

 oder für eine bifunktionelle Gruppe steht, die mit dem Rest A oder dem Rest X

 verknüpft ist,

20

und mindestens einem Wirkstoff aus der Gruppe der Anthranilsäureamide der Formel (II)

2. Mittel gemäß Anspruch 1 enthaltend mindestens eine der folgenden Verbindungen der Formel (I)

$$CI \longrightarrow CH_2 - N \longrightarrow NH$$

$$NO_2$$

$$CI \longrightarrow CH_2 - N \longrightarrow NH_2$$

$$N \longrightarrow NO_2$$

$$CH_3 \longrightarrow NH_2$$

$$N \longrightarrow NO_2$$

$$CH_3 \longrightarrow NH_2$$

$$N \longrightarrow NO_2$$

$$CH_3 \longrightarrow NH_2$$

$$N \longrightarrow NO_2$$

BNSDCCID: <WO____2005048711A1_I_>

3. Mittel gemäß Anspruch 1 oder 2 enthaltend mindestens einen Wirkstoff aus der Gruppe der Anthranilsäureamide der Formel (II)

in welcher

5

10

15

20

A1 und A2 unabhängig voneinander für Sauerstoff oder Schwefel stehen,

X¹ für N oder CR¹⁰ steht,

R¹ für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl steht, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus R⁶, Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₂-C₄-Alkoxycarbonyl, C₁-C₄-Alkylamino, C₂-C₈-Dialkylamino, C₃-C₆-Cycloalkylamino, (C₁-C₄-Alkyl)C₃-C₆-cycloalkylamino oder R¹¹,

R² für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylamino, C₂-C₈-Dialkylamino, C₃-C₆-Cycloalkylamino, C₂-C₆-Alkoxycarbonyl oder C₂-C₆-Alkylcarbonyl steht,

für Wasserstoff, R¹¹ oder für jeweils gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₃-C₆-Cycloalkyl steht, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus R⁶, Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Haloalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₂-C₆-Alkoxycarbonyl, C₂-C₆-Alkylcarbonyl, C₃-C₆-Trialkylsilyl, R¹¹, Phenyl, Phenoxy oder einem 5- oder 6-gliedrigen heteroaromatischen Ring, wobei jeder Phenyl-, Phenoxy- und 5- oder 6-gliedrige heteroaromatische Ring gegebenenfalls substituiert sein kann und wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus ein bis drei Resten W oder einem oder mehreren Resten R¹², oder

R² und R³ miteinander verbunden sein können und den Ring M bilden,

25 R⁴ für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Haloalkyl, C₂-C₆-Haloalkenyl, C₂-C₆-Haloalkinyl, C₃-C₆-Halocycloalkyl, Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Haloalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Haloalkylthio, C₁-C₄-Haloalkylsulfinyl, C₁-C₄-Haloalkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkylamino, C₂-C₆-Cycloal-

BNSDOCID: <WO.____2005048711A1_i_>

kylamino; C₃-C₆-Trialkylsilyl steht oder für jeweils gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiertes Phenyl, Benzyl oder Phenoxy steht, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkinyl, C₃-C₆-Cyclalkyl, C₁-C₄-Haloalkyl, C₂-C₄-Haloalkenyl, C₂-C₄-Haloalkinyl, C₃-C₆-Halocycloalkyl, Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Haloalkoxy, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkylamino, C₂-C₈-Dialkylamino, C₃-C₆-Cycloalkylamino, C₃-C₆-(Alkyl)cycloalkylamino, C₂-C₄-Alkylcamino-carbonyl, C₂-C₆-Alkoxycarbonyl, C₂-C₆-Alkylaminocarbonyl, C₃-C₈-Dialkylaminocarbonyl oder C₃-C₆-Trialkylsilyl,

10

5

R⁵ und R⁸ jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl, R¹², G, J, -OJ, -OG, -S(O)_p-J, -S(O)_p-G, -S(O)_p-phenyl stehen, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus ein bis drei Resten W oder aus R¹², C₁-C₁₀-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkythio, wobei jeder Substituent durch einen oder mehrere Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt aus G, J, R⁶, Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Haloalkoxy, C₁-C₄-Alkylshio, C₁-C₄-Alkylshio, C₁-C₄-Alkylshio, C₁-C₄-Alkylshionyl, C₁-C₄-Alkylshionyl, C₁-C₄-Alkylshionyl, C₁-C₄-Alkylshionyl, C₁-C₄-Alkylshionyl, C₁-C₄-Alkylshionyl, C₁-C₄-Alkylshionyl, C₁-C₄-C₅-Dialkylamino, C₃-C₆-Trialkylsilyl, Phenyl oder Phenoxy substituiert sein kann und wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus ein bis drei Resten W oder einem oder mehreren Resten R¹²,

20

15

jeweils unabhängig voneinander für einen 5- oder 6-gliedrigen nicht-aromatischen carbocyclischen oder heterocyclischen Ring steht, der gegebenenfalls ein oder zwei Ringglieder aus der Gruppe C(=O), SO oder S(=O)₂ enthalten und gegebenenfalls durch ein bis vier Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt aus C₁-C₂-Alkyl, Halogen, Cyano, Nitro oder C₁-C₂-Alkoxy substituiert sein kann, oder unabhängig voneinander für C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₃-C₇-Cycloalkyl, (Cyano)C₃-C₇-cycloalkyl, (C₁-C₄-Alkyl)C₃-C₆-cycloalkyl, (C₃-C₆-Cycloalkyl)C₁-C₄-alkyl steht, wobei jedes Cycloalkyl, (Alkyl)cycloalkyl und (Cycloalkyl)alkyl gegebenenfalls durch ein oder mehrere Halogenatome substituiert sein kann,

25

30

J jeweils unabhängig voneinander für einen gegebenenfalls substituierten 5- oder 6gliedrigen heteroaromatischen Ring steht, wobei die Substituenten unabhängig
voneinander ausgewählt sein können aus ein bis drei Resten W oder einem oder
mehreren Resten R¹².

5

10

15

20

25

30

R^6	unabhängig voneinander für $-C(=E^1)R^{19}$, $-LC(=E^1)R^{19}$, $-C(=E^1)LR^{19}$, $-LC(=E^1)LR^{19}$,
	-OP(=Q)(OR ¹⁹) ₂ , -SO ₂ LR ¹⁸ oder -LSO ₂ LR ¹⁹ steht, wobei jedes E ¹ unabhängig von-
	einander für O, S, N-R ¹⁵ , N-OR ¹⁵ , N-N(R ¹⁵) ₂ , N-S=O, N-CN oder N-NO ₂ steht,

- R⁷ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Haloalkyl alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Haloalkylthio, C₁-C₄-Haloalkylsulfonyl steht,
- R⁹ für C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl oder Halogen steht,
- R¹⁰ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl, Halogen, Cyano oder C₁-C₄-Haloalkoxy steht,
- jeweils unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls ein- bis dreifach substituiertes C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfenyl, C₁-C₆-Haloalkythio, C₁-C₆-Haloalkylsulfenyl, Phenylthio oder Phenylsulfenyl steht, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus der Liste W, -S(O)_nN(R¹⁶)₂, -C(=O)R¹³, -L(C=O)R¹⁴, -S(C=O)LR¹⁴, -C(=O)LR¹³, -S(O)_nNR¹³C(=O)R¹³, -S(O)_nNR¹³C(=O)LR¹⁴ oder -S(O)_nNR¹³S(O)₂LR¹⁴.
- L jeweils unabhängig voneinander für O, NR¹⁸ oder S steht,
- R¹² jeweils unabhängig voneinander für -B(OR¹⁷)₂, Amino, SH, Thiocyanato, C₃-C₈-Trialkylsilyloxy, C₁-C₄-Alkyldisulfide, -SF₅, -C(=E¹)R¹⁹, -LC(=E¹)R¹⁹, -C(=E¹)LR¹⁹, -C(=E¹)LR¹⁹, -OP(=Q)(OR¹⁹)₂, -SO₂LR¹⁹ oder -LSO₂LR¹⁹ steht.
- Q für O oder S steht,
- R¹³ jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls einoder mehrfach substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl steht, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus R⁶, Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkylamino, C₂-C₈-Dialkylamino, C₃-C₆-Cycloalkylamino oder (C₁-C₄-Alkyl)C₃-C₆-cycloalkylamino,
- peweils unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₂-C₂₀-Alkinyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl steht, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus R⁶, Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkylamino, C₂-C₈-Dialkylamino, C₃-C₆-Cycloalkylamino oder (C₁-C₄-Alkyl)C₃-C₆-cycloalkylamino oder für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus ein bis drei Resten W oder einem oder mehreren Resten R¹²,

BNSDOCID: <WO____2005048711A1_I_>

jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls einoder mehrfach substituiertes C₁-C₆-Haloalkyl oder C₁-C₆-Alkyl steht, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus Cyano, Nitro, Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Haloalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Haloalkylthio, C₁-C₄-Haloalkylsulfinyl, C₁-C₄-Haloalkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkylamino, C₂-C₆-Alkoxycarbonyl, C₂-C₆-Alkylcarbonyl, C₃-C₆-Trialkylsilyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus ein bis drei Resten W oder einem oder mehreren Resten R¹², oder N(R¹⁵)₂ für einen Cyclus steht, der den Ring M bildet,

 R^{16} für C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_1 - C_{12} -Haloalkyl steht, oder $N(R^{16})_2$ für einen Cyclus steht, der den Ring M bildet,

R¹⁷ jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht, oder B(OR¹⁷)₂ für einen Ring steht, worin die beiden Sauerstoffatome über eine Kette mit zwei bis drei Kohlenstoffatomen verbunden sind, die gegebenenfalls durch einen oder zwei Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt aus Methyl oder C₂-C₆-Alkoxycarbonyl substituiert sind,

 R^{18} jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl oder C_1 - C_6 -Haloalkyl steht, oder $N(R^{13})(R^{18})$ für einen Cyclus steht, der den Ring M bildet,

jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls einoder mehrfach substituiertes C₁-C₆-Alkyl steht, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus Cyano, Nitro, Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Haloalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkylamino, C₂-C₈-Dialkylamino, CO₂H, C₂-C₆-Alkoxycarbonyl, C₂-C₆-Alkylcarbonyl, C₃-C₆-Trialkylsilyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus ein bis drei Resten W, C₁-C₆-Haloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder jeweils gegebenenfalls ein- bis dreifach durch W substituiertes Phenyl oder Pyridyl,

jeweils für einen gegebenenfalls ein- bis vierfach substituierten Ring steht, der zusätzlich zu dem Stickstoffatom, mit dem das Substituentenpaar R^{13} und R^{18} , $(R^{15})_2$ oder $(R^{16})_2$ verbunden ist, zwei bis sechs Kohlenstoffatome und gegebenenfalls zusätzlich ein weiteres Atom Stickstoff, Schwefel oder Sauerstoff enthält und wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus C_1 - C_2 -Alkyl, Halogen, Cyano, Nitro oder C_1 - C_2 -Alkoxy,

BNSDOCID: <WO____2005048711A1_| >

35

5

10

15

20

25

30

M

W jeweils unabhängig voneinander für C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkinyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Haloalkyl, C₂-C₄-Haloalkenyl, C₂-C₄-Haloalkinyl, C₃-C₆-Halocycloalkyl, Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Haloalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkylamino, C₂-C₈-Dialkylamino, C₃-C₆-Cycloalkylamino, (C₁-C₄-Alkyl)C₃-C₆-cycloalkylamino, C₂-C₄-Alkylcamino, C₂-C₆-Alkoxycarbonyl, CO₂H, C₂-C₆-Alkylaminocarbonyl, C₃-C₈-Dialkylaminocarbonyl oder C₃-C₆-Trialkylsilyl steht,

- n jeweils unabhängig voneinander für 0 oder 1 steht,
- p jeweils unabhängig voneinander für 0, 1 oder 2 steht,

10

15

5

wobei für den Fall, dass (a) R⁵ für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Haloalkyl, C₂-C₆-Haloalkenyl, C₂-C₆-Haloalkinyl, C₁-C₄-Haloalkoxy, C₁-C₄-Haloalkylthio oder Halogen steht und (b) R⁸ für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Haloalkyl, C₂-C₆-Haloalkenyl, C₂-C₆-Haloalkinyl, C₁-C₄-Haloalkoxy, C₁-C₄-Haloalkylthio, Halogen, C₂-C₄-Alkylcarbonyl, C₂-C₆-Alkoxycarbonyl, C₂-C₆-Alkylaminocarbonyl oder C₃-C₈ Dialkylaminocarbonyl steht, (c) mindestens ein Substituent ausgewählt aus R⁶, R¹¹ und R¹² vorhanden ist und (d), wenn R¹² nicht vorhanden ist, mindestens ein R⁶ oder R¹¹ unterschiedlich zu C₂-C₆-Alkylcarbonyl, C₂-C₆ Alkoxycarbonyl, C₂-C₆-Alkylaminocarbonyl und C₃-C₈-Dialkylaminocarbonyl ist.

20 4. Mittel gemäß Anspruch 1, 2 oder 3 enthaltend mindestens einen Wirkstoff aus der Gruppe der Anthranilsäureamide der Formel (II-1)

in welcher

R² für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl steht,

R³ für C₁-C₆-Alkyl steht, das gegebenenfalls mit einem R⁶ substituiert ist,

R⁴ für C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy oder Halogen steht,

R⁵ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy oder Halogen steht,

- R⁶ für -C(=E²)R¹⁹, -LC(=E²)R¹⁹, -C(=E²)LR¹⁹ oder -LC(=E²)LR¹⁹ steht, wobei jedes E² unabhängig voneinander für O, S, N-R¹⁵, N-OR¹⁵, N-N(R¹⁵)₂, und jedes L unabhängig voneinander für O oder NR¹⁸ steht,
- R⁷ für C₁-C₄-Haloalkyl oder Halogen steht,
- 5 R⁹ für C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, S(O)_pC₁-C₂-Halogenalkyl oder Halogen steht,
 - pieweils unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes C₁-C₆-Haloalkyl oder C₁-C₆-Alkyl steht, wobei die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Haloalkoxy, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Haloalkylsulfinyl oder C₁-C₄-Haloalkylsulfonyl,
 - R¹⁸ jeweils für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht,
 - R¹⁹ jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl steht,
 - p unabhängig voneinander für 0, 1, 2 steht.

15

- 5. Mittel gemäß Anspruch 1, 2, 3 oder 4 enthaltend den Agonisten bzw. Antagonisten von nicotinergen Acetylcholinrezeptoren der Formel (I) und ein Anthranilsäureamid der Formel (II) im Verhältnis von 250:1 bis 1:50.
- Verwendung einer synergistisch wirksamen Mischung, enthaltend Verbindungen der Formel
 (I) gemäß Anspruch 1 oder 2 und mindestens einem Anthranilsäureamid der Formel (II) zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen.
- 7. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass
 25 man eine synergistisch wirksame Mischung, enthaltend Verbindungen der Formel (I) gemäß
 Anspruch 1 oder 2 und mindestens ein Anthranilsäureamid der Formel (II) mit Streckmitteln
 und/oder oberflächenaktiven Substanzen vermischt.

International Application No PCT/EP2004/012328

Relevant to claim No.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A01N43/56 //(A01N43/56,51:00,47:40)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC $\,7\,$ A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, BIOSIS

			1
P,X	WO 2004/067528 A (E.I. DU PONT AND COMPANY; HUGHES, KENNETH, A LAHM, GE) 12 August 2004 (2004- claims	NDREW:	1-7
P,X	WO 2004/046129 A (E.I. DU PONT AND COMPANY; HUGHES, KENNETH, A LAHM, GE) 3 June 2004 (2004-06- claims	NDREW:	1-7
X	WO 03/024222 A (E. I. DU PONT D AND COMPANY; BERGER, RICHARD, A FLEXNER,) 27 March 2003 (2003-0 claims	LAN:	1-7
		-/	
X Furt	her documents are listed in the continuation of box C.	χ Patent family members are listed	in annex.
"A" docum consid "E" earlier filing of the citatio "O" docum other "P" docum	ent defining the general state of the art which is not defining the general state of the art which is not dered to be of particular relevance document but published on or after the international date ent which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another or or other special reason (as specified) ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means ent published prior to the international filing date but han the priority date claimed	 'T' later document published after the interpretation or priority date and not in conflict with clied to understand the principle or the invention 'X' document of particular relevance; the cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the document of particular relevance; the cannot be considered to involve an indocument is combined with one or ments, such combination being obvious the art. '&' document member of the same patent 	the application but every underlying the claimed invention to be considered to cument is taken alone claimed invention ventive step when the pre other such docuus to a person skilled
Date of the	actual completion of the international search	Date of mailing of the international sea	rich report
7	March 2005	14/03/2005	
Name and	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni,	Authorized officer	
	Fax: \(+31-70\) 340-3016	Bertrand, F	

Intermional Application No
PC1/EP2004/012328

C.(Continua	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	PCT/EP2004/012328
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
{	WO 03/015519 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY; LAHM, GEORGE, PHILIP; SELBY, THOM) 27 February 2003 (2003-02-27) claims	1-7
(WO 03/015518 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY; LAHM, GEORGE, PHILIP; MCCANN, STE) 27 February 2003 (2003-02-27) claims	1-7

information on patent family members

Internation No PCT/EP2004/012328

Patent docu	mont		Publication			1017 L1 Z	004/012328
cited in searc			date		Patent family member(s)		Publication date
WO 20040	67528	Α	12-08-2004	WO	2004067528	A1	12-08-2004
WO 20040	46129	Α	03-06-2004	WO	2004046129	A2	03-06-2004
WO 03024	222	Α	27-03-2003	BR	0212993	Α	17-08-2004
				CA	2458163		27-03-2003
				ΕP	1427285		16-06-2004
				HU	0401893	A2	28-01-2005
				JP	2005502716		27-01-2005
				MX	PA04002648	Α	07-06-2004
				WO	03024222	A1	27-03-2003
				US	2004209923	A1	21-10-2004
WO 03015	519	Α	27-02-2003	BR	0212023		03-08-2004
				BR	0212185		05-10-2004
				BR	0212187		05-10-2004
				CA	2454298		27-02-2003
				CA	2454302		27-02-2003
				CA	2454306		27-02-2003
				CA	2454485		27-02-2003
				EP EP	1417200 1416796		12-05-2004
				EP	1417175		12-05-2004
				EP	1416797		12-05-2004 12-05-2004
				HU	0401019		28-09-2004
				HÜ	0401043		28-09-2004
				JP	2004538327		24-12-2004
				JP	2004538328		24-12-2004
				JP	2005502658		27-01-2005
				MX	PA04001320		20-05-2004
				MX	PA04001322		20-05-2004
				MX	PA04001323		20-05-2004
				MO MO	03016282 03015518		27-02-2003
				WO	03016283		27-02-2003
				WO	03015263		27-02-2003 27-02-2003
				US	2004198987		07-10-2004
				ÜS	2004171649		02-09-2004
				US	2004198984	A1	07-10-2004
WO 03015	518	Α	27-02-2003	BR	0212023	Α	03-08-2004
				BR	0212185		05-10-2004
				BR	0212187		05-10-2004
				CA	2454298	A1	27-02-2003
				CA	2454302		27-02-2003
				CA	2454306		27-02-2003
				CA	2454485		27-02-2003
				EP	1417200		12-05-2004
•				EP ED	1416796		12-05-2004
			•	EP	1417175		12-05-2004
				EP Hu	1416797		12-05-2004
				HU	0401019 0401043		28-09-2004 28-09-2004
				JP	2004538327		24-12-2004
				JР	2004538328		24-12-2004
				JP	2005502658	T	27-01-2005
				JP MX	2005502658 PA04001320	T A	27-01-2005 20-05-2004

information on patent family members

PCT/EP2004/012328

WO 03015518 A MX PA04001323 A 20-05-2004 WO 03016282 A2 27-02-2003 WO 03015518 A1 27-02-2003 WO 03016283 A1 27-02-2003 WO 03015519 A1 27-02-2003 US 2004198987 A1 07-10-2004	Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 2004171649 A1 02-09-2004 US 2004198984 A1 07-10-2004	WO 03015518 A		WO WO WO US US	03016282 A2 03015518 A1 03016283 A1 03015519 A1 2004198987 A1 2004171649 A1	27-02-2003 27-02-2003 27-02-2003 27-02-2003 07-10-2004 02-09-2004

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (January 2004)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

onales Aktenzeichen PCT/EP2004/012328

A. KLASSIFIZIERUN	IG DES ANMELDUNGSGEGE	ENSTANDES
IPK 7 A01	N43/56	
//(AO1N43/56,51:00,	47:40)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, BIOSIS

Kalegorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 2004/067528 A (E.I. DU PONT DE AND COMPANY; HUGHES, KENNETH, AND LAHM, GE) 12. August 2004 (2004-0 Ansprüche	REW:	1-7
P,X	WO 2004/046129 A (E.I. DU PONT DE AND COMPANY; HUGHES, KENNETH, AND LAHM, GE) 3. Juni 2004 (2004-06-0 Ansprüche	REW:	1-7
X	WO 03/024222 A (E. I. DU PONT DE AND COMPANY; BERGER, RICHARD, ALA FLEXNER,) 27. März 2003 (2003-03- Ansprüche	N:	1-7
X Well	tere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu	X Siehe Anhang Palentfamilie	
Besonder "A" Veröffe aber r "E" älteres Anme "L" Veröffe schelr ander soll or ausge "O" Veröffe eine E "P" Veröffe dem E	e Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : Intlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Idedatum veröffentlicht worden ist Intlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er— nen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer ren im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie stührt) entlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht entlichung, die vor dem Internationalen Anmendedatum, aber nach beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	"T' Spätere Veröffentlichung, die nach de oder dem Prioritätsdatum veröffentlichung nicht kollidiert, sondern in Erfindung zugrundellegenden Prinzij Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedkann allein aufgrund dieser Veröffentlichung von besonderer Bedkann allein aufgrund dieser Veröffentlichung von besonderer Bedkann nicht als auf erfinderischer Tätig werden, wenn die Veröffentlichung in Veröffentlichungen dieser Kategorie diese Verbindung für einen Fachmar "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselb	ht worden ist und mit der ur zum Verständnis des der es oder der ihr zugrundeliegenden eutung, die beanspruchte Erfindun lichung nicht als neu oder auf rachtet werden eutung, die beanspruchte Erfindun gkeit beruhend betrachtet il einer oder mehreren anderen in Verbindung gebracht wird und in naheliegend ist en Patentfamilie ist
	Abschlusses der Internationalen Recherche 7. März 2005	Absendedatum des internationalen f	decherchenberichts
Name und	Poslanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Riiswiik	Bevollmächtigter Bediensteter	

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Januar 2004)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interactionales Aktenzeichen
PCT/EP2004/012328

C.(Fortsetz	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		04/012328		
Kategorie®	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweil erforderlich unter Angabe der in Betracht kommer	nden Teile	Betr. Anspruch Nr.		
Х	WO 03/015519 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY; LAHM, GEORGE, PHILIP; SELBY, THOM) 27. Februar 2003 (2003-02-27) Ansprüche		1-7		
(WO 03/015518 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY; LAHM, GEORGE, PHILIP; MCCANN, STE) 27. Februar 2003 (2003-02-27) Ansprüche		1-7		
	SA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Januar 2004)				

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Interpenales Aktenzeichen
PCT/EP2004/012328

to Dash-rate of the					CI/ LI	2004/012328
Im Recherchenbericht Ingeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 2004067528	A	12-08-2004	WO	2004067528	A1	12-08-2004
WO 2004046129	Α	03-06-2004	WO	2004046129	A2	03-06-2004
WO 03024222	Α	27-03-2003	BR	0212993		17-08-2004
			CA	2458163		27-03-2 0 03
			EP	1427285		16-06-2004
			HU	0401893		28-01-2005
			JP	2005502716		27-01-2005
			MX	PA04002648		07-06-2004
			WO US	03024222 2004209923		27-03-2003
				2004209923	~~~~~	21-10-2004
WO 03015519	Α	27-02-2003	BR	0212023		03-08-2004
			BR BR	0212185		05-10-2004
			CA	0212187 2454298		05-10-2004 27-02-2003
			CA	2454302		27-02-2003 27-02-2003
			CA	2454302		27-02-2003
			CA	2454485		27-02-2003
			ΕP	1417200		12-05-2004
			ΕP	1416796	A1	12-05-2004
			EP	1417175	A1	12-05-2004
			ΕP	1416797		12-05-2004
			HU	0401019		28-09-2004
			HU	0401043		28-09-2004
			JP	2004538327		24-12-2004
			JP JP	2004538328		24-12-2004
			MX	2005502658 PA04001320		27-01-2005 20-05-2004
			MX	PA04001322		20-05-2004
			MX	PA04001323		20-05-2004
			WO	03016282		27-02-2003
			WO	03015518		27-02-2003
			WO	03016283		27-02-2003
			MO	03015519		27-02-2003
			US	2004198987		07-10-2004
			US	2004171649		02-09-2004
والمراقع المراقع			US 	2004198984	A1	07-10-2004
WO 03015518	A	27-02-2003	BR	0212023		03-08-2004
			BR	0212185		05-10-2004
			BR	0212187		05-10-2004
			CA CA	2454298 2454302		27-02-2003
			CA	2454306		27-02-2003 27-02-2003
			CA	2454485		27-02-2003
			EP	1417200		12~05~2004
			ĒΡ	1416796		12-05-2004
			ĒΡ	1417175		12-05-2004
			EP	1416797	A1	12-05-2004
			HU	0401019	A2	28-09-2004
			HU	0401043		28-09-2004
			JP	2004538327		24-12-2004
			JP	2004538328		24-12-2004
			JP	2005502658		27-01-2005
			MX	PA04001320		20-05-2004
			MX	PA04001322	A	20-05-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

nales Aktenzeichen PCT/EP2004/012328

Im Recherchenbericht	Datum der	Mitglied(er) der		Datum der
angeführtes Patentdokument	Veröffentlichung	Patentfamilie		Veröffentlichung
WO 03015518 A		MX WO WO WO WO US US	PA04001323 A 03016282 A2 03015518 A1 03016283 A1 03015519 A1 2004198987 A1 2004171649 A1 2004198984 A1	20-05-2004 27-02-2003 27-02-2003 27-02-2003 27-02-2003 07-10-2004 02-09-2004 07-10-2004

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentlamilie) (Januar 2004)